



# Le fer à l'interface océan-atmosphère : Flux et processus de dissolution dans l'eau de mer.

Thibaut Wagener

## ► To cite this version:

Thibaut Wagener. Le fer à l'interface océan-atmosphère : Flux et processus de dissolution dans l'eau de mer.. Océan, Atmosphère. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2008. Français. NNT : . tel-00270558

**HAL Id: tel-00270558**

**<https://theses.hal.science/tel-00270558>**

Submitted on 6 Apr 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THÈSE DE DOCTORAT**

**UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE II - UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE**

**Centre d'Océanologie de Marseille (COM)**

École Doctorale des Sciences de l'Environnement

*présentée par*

**Thibaut WAGENER**

***pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Aix-Marseille II***

*Spécialité : Sciences de l'environnement marin*

*Titre de la thèse*

**Le fer à l'interface océan-atmosphère :  
Flux et processus de dissolution dans l'eau de mer.**

Date de soutenance : 25 janvier 2008

devant le jury composé de :

**M Stéphane BLAIN**

Codirecteur de thèse

**M Thomas M. CHURCH**

Rapporteur

**Mme Cécile GUIEU**

Directrice de thèse

**M Rémi LOSNO**

Examineur

**M Cyril MOULIN**

Rapporteur

**M Bernard QUEGUINER**

Examineur

**Mme Géraldine SARTHOU**

Examinatrice

Travail réalisé au

**Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer (LOV)**

**Observatoire Océanologique de Villefranche sur Mer (OOV)**



Cette thèse a bénéficié d'un financement du  
**Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**  
et de la  
**Région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA)**  
dans le cadre d'une bourse de Docteur Ingénieur.  
  
Le **Laboratoire de l'Environnement Nice Côte d'Azur**  
a accepté d'en être partenaire.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de trois programmes :

**BI**ogeochemistry and **O**ptics **SO**uth **P**acific **E**xperiment (**BIOSOPE**)

Chef de projet : Hervé Claustre.

**KE**rguelen Compared Study of the **O**cean and the **P**lateau in **S**urface Water (**KEOPS**)

Chef de projet : Stéphane Blain.

**Biogéochimie du fer à l'interface Océan-Atmosphère,**  
interactions entre apports atmosphériques de Fe et réseau trophique (**BOA**)

Chefs de projet : Géraldine Sarthou et Karine Desboeufs.



## **Remerciements**

Au cours des trois années durant lesquelles j'ai préparé cette thèse, de nombreuses personnes ont contribué à la réalisation de mon travail en m'aidant et en me soutenant. Je voudrais ici leur exprimer mes très profonds remerciements.

Cécile Guieu a bien voulu prendre ce travail sous son autorité. Au regard du temps et des efforts qu'elle m'a consacrés, je suis conscient de la chance que j'ai eu et de la grande reconnaissance que je lui dois. Je lui adresse mes plus vifs et sincères remerciements.

Thomas M. Church et Cyril Moulin ont bien voulu accepter d'être les rapporteurs de ce travail. Géraldine Sarthou, Bernard Queguiner, Rémi Losno et Stéphane Blain ont accepté de faire partie du jury de la soutenance. L'honneur qu'il m'ont ainsi fait est la meilleure récompense de mes peines.

Louis Legendre m'a permis d'effectuer mon doctorat au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer dans un environnement scientifique exceptionnel. Je l'en remercie.



## **Le fer à l'interface océan-atmosphère : Flux et processus de dissolution dans l'eau de mer.**

**Résumé :** L'étude des flux et du devenir du fer atmosphérique dans l'eau de mer est essentielle pour estimer sa contribution au stock de fer dans l'océan de surface et donc sa contribution dans les cycles biogéochimiques. Pour de larges zones océaniques de l'hémisphère Sud, inexplorées en ce qui concerne les aérosols, ce travail montre que les apports de fer atmosphérique sont liés à de très faibles concentrations de particules d'origine lithogénique ayant voyagé sur de très longues distances. Les flux de fer vers l'océan, déterminés au cours de ce travail, sont largement inférieurs (de 1 à 2 ordres de grandeur) aux estimations récentes par des modèles globaux de poussières minérales, qui sont couramment utilisés dans les modèles biogéochimiques. En ce qui concerne le devenir du fer atmosphérique dans l'eau de mer, ce travail propose de considérer le processus de dissolution comme la combinaison d'un processus rapide (considéré instantané) et d'un processus lent (à l'échelle de plusieurs jours). Le processus instantané est contrôlé par des paramètres physico-chimiques des particules qui dépendent à la fois de la nature (source) et de l'histoire (transport dans l'atmosphère des particules) des aérosols à l'interface océan-atmosphère. Le processus « lent » dépend de la quantité de ligands libres dans l'eau de mer et est proportionnel à la quantité de matière organique dissoute. La dissolution du fer transporté par les particules atmosphériques est donc liée à la fois aux sources, au transport et à la nature de l'eau de mer où ces particules se déposent, illustrant l'impossibilité de considérer une valeur unique de dissolution du fer atmosphérique à l'échelle globale. Une paramétrisation intégrant ces différents forçages est proposée. Ce travail, en estimant à la fois les flux et la dissolution, montre que pour certaines zones océaniques la connaissance des flux présente une incertitude au moins aussi importante que celle de la dissolution.

**Mots clefs :** fer, interface océan-atmosphère, aérosol, dissolution

## **Iron at the Atmosphere-Ocean Interface: Fluxes and Dissolution Processes in Seawater.**

**Abstract:** Studying the fluxes and the fate of atmospheric iron in seawater is crucial to estimate its contribution to ocean iron stock and biogeochemical cycles. For large oceanic areas in the southern hemisphere so far unexplored regarding aerosols, this work shows that iron atmospheric inputs are associated to extremely low concentrations of lithogenic particles which have been transported over very long distances. Atmospheric inputs of iron to these oceanic regions, determined in this work, are well below (up to two orders of magnitude) recent estimations from global dust models which are commonly used in biogeochemical models. Regarding the fate of atmospheric iron in seawater, this work suggests that iron dissolution results from the combination of a fast process (i.e. instantaneous) and a slow process (scale of several days). The "instantaneous" process is controlled by physicochemical parameters depending both on the nature (source) and on the history (atmospheric transport) of aerosols at the atmosphere-ocean interface. The "slow" process depends on the amount of free ligands in seawater and it is proportional to dissolved organic matter concentration. The dissolution of atmospheric iron is thus related not only to the source and transport of the particles but also to the characteristics of the seawater where they are deposited, illustrating the unfeasibility of considering a unique value of atmospheric iron dissolution at the global scale. A parametrization integrating all these controlling factors is proposed. This work, by estimating both the fluxes and the dissolution of atmospheric iron, shows that, for certain oceanic regions, the uncertainty on iron fluxes is as much critical as the uncertainty on dissolution.

**Keywords:** iron, ocean-atmosphere interface, aerosol, dissolution



# TABLE DES MATIÈRES

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
<b>1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE .....</b>	<b>15</b>
1.1. LE FER DANS L'ATMOSPHÈRE .....	16
1.2. LE FER DANS L'OcéAN .....	18
1.3. LES INTERACTIONS OcéAN-ATMOSPHÈRE DANS LE CYCLE DU FER .....	21
<b>2. PROBLÉMATIQUE DU TRAVAIL .....</b>	<b>23</b>
<b>II. MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE .....</b>	<b>25</b>
<b>1. CONDITIONS REQUISES DE PROPRETÉ .....</b>	<b>25</b>
1.1. RISQUES DE CONTAMINATION PAR L'AIR ENVIRONNANT ET LE MANIPULATEUR .....	26
1.2. RISQUES DE CONTAMINATION PAR LE CONTENANT, LES INSTRUMENTS ET LES RÉACTIFS .....	26
<b>2. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES AÉROSOLS .....</b>	<b>27</b>
2.1. ÉCHANTILLONNAGE DES AÉROSOLS .....	27
2.1.1. FILTRES .....	28
2.1.2. COLLECTEUR D'AÉROSOLS .....	28
2.1.3. MISE EN ŒUVRE DES FILTRES .....	30
2.2. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE TOTALE DES AÉROSOLS .....	30
2.2.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X .....	30
PRINCIPE DE L'ANALYSE .....	30
PARAMÈTRES ANALYTIQUES .....	31
2.2.2. ANALYSE CHIMIQUE DES AÉROSOLS PAR ATTAQUE ACIDE ET MESURE PAR SPECTROSCOPIE ATOMIQUE .....	31
2.3. OBSERVATION DES AÉROSOLS AU MICROSCOPE .....	32
<b>3. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DE L'EAU DE MER .....</b>	<b>32</b>
3.1. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU DE MER .....	32
3.2. ANALYSES DU FER DISSOUS .....	33
3.2.1. PRINCIPE DE L'ANALYSE .....	34
3.2.2. PARAMÈTRES ANALYTIQUES .....	34
3.3. ANALYSE DES LIGANDS SPÉCIFIQUES DU FER DANS L'EAU DE MER .....	35
3.3.1. ÉCHANTILLONNAGE .....	35
3.3.2. PRINCIPE DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE EN REDISSOLUTION CATHODIQUE .....	36
3.3.3. PRINCIPE DU DOSAGE PAR COMPÉTITION DES LIGANDS SPÉCIFIQUES DU FER .....	36
3.3.4. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES .....	39
PRÉPARATION DES RÉACTIFS .....	39
PROTOCOLE DES MESURES .....	39
REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES .....	40
3.4. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD) .....	40
3.4.1. ÉCHANTILLONNAGE .....	40
3.4.2. PRINCIPE DE L'ANALYSE .....	41
3.4.3. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES .....	41
<b>III. ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTÉRISATION DES ZONES D'ÉTUDE .....</b>	<b>43</b>
<b>1. SUIVI TEMPOREL AU SITE DYFAMED .....</b>	<b>44</b>
1.1. PRÉSENTATION DES SITES .....	45
1.2. ÉCHANTILLONNAGE .....	46
1.2.1. ÉCHANTILLONNAGE DES AÉROSOLS .....	46
1.2.2. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU DE MER .....	47
1.3. TRANSPORT ATMOSPHÉRIQUE DE POUSSIÈRES AU SITE DU CAP FERRAT .....	48
1.4. CONDITIONS HYDROLOGIQUES ET BIOGÉOCHIMIQUES AU SITE MARIN DYFAMED .....	53
1.5. SUIVI DU CYCLE DU FER DISSOUS .....	55
<b>2. CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE DANS LES OcéANS DE L'HÉMISSPHÈRE SUD .....</b>	<b>57</b>
2.1. CAMPAGNE OcéANOGRAPHIQUE BIOSOPE DANS LE SUD-EST PACIFIQUE .....	58
2.1.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE .....	58
2.1.2. ÉCHANTILLONNAGE .....	59
2.2. CAMPAGNE OcéANOGRAPHIQUE KEOPS DANS L'OcéAN AUSTRAL, SECTEUR DE L'ÎLE KERGUELEN .....	63
2.2.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE .....	63
2.2.2. ÉCHANTILLONNAGE .....	64
2.3. CAMPAGNE OcéANOGRAPHIQUE SAZ-SENSE DANS L'OcéAN AUSTRAL, SECTEUR AUSTRALIEN .....	67
2.3.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE .....	67
2.3.2. ÉCHANTILLONNAGE .....	68
2.4. ÉTUDE DU TRANSPORT DE POUSSIÈRES VERS LES ZONES OcéANIQUE DE L'HÉMISSPHÈRE SUD .....	71
2.4.1. DONNÉES GÉNÉRALES .....	71
2.4.2. ANALYSE DES DONNÉES IN SITU DE LA LITTÉRATURE ET MODÈLES .....	72
2.4.3. ANALYSE DE RÉTRO-TRAJECTOIRES .....	74
2.4.4. DONNÉES ISSUES DU CAPTEUR OMI .....	78
<b>3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE .....</b>	<b>81</b>

<b>IV. NOUVELLES ESTIMATIONS DE L'EXPORTATION DE POUSSIÈRES MINÉRALES VERS LES OCÉANS DE L'HÉMISPHERE SUD .....</b>	<b>83</b>
<b>1. REVISITING ATMOSPHERIC DUST EXPORT TO THE SOUTHERN HEMISPHERE OCEAN: BIOGEOCHEMICAL IMPLICATIONS .....</b>	<b>84</b>
1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS .....	84
1.2. ARTICLE .....	84
<b>2. INSERTION DES DONNÉES DE LA CAMPAGNE SAZ-SENSE .....</b>	<b>107</b>
2.1. RÉSULTATS OBTENUS AU COURS DE LA CAMPAGNE SAZ-SENSE .....	107
2.1.1. CONCENTRATIONS EN ALUMINIUM ET POUSSIÈRES MINÉRALES .....	107
2.1.2. CALCUL DES FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES .....	108
ESTIMATION DE LA TAILLE DES PARTICULES .....	108
MÉTHODE D'ESTIMATION DES FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES .....	109
FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES .....	110
2.2. DISCUSSION .....	111
2.2.1. VARIABILITE DE LA CONCENTRATION PARTICULAIRE AU DESSUS DE LA ZONE SAZ-SENSE .....	111
2.2.2. FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES .....	112
<b>3. CONCLUSIONS .....</b>	<b>114</b>
3.1. CYCLE ATMOSPHÉRIQUE DES POUSSIÈRES MINÉRALES DANS L'HÉMISPHERE SUD ET MODÉLISATION .....	114
3.2. IMPACT DU DÉPÔT DE POUSSIÈRES SUR L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE MARINE DANS L'HÉMISPHERE SUD .....	115
<b>V. DEVENIR DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'OCÉAN : QUANTIFICATION DE LA SOLUBILITÉ DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'EAU DE MER .....</b>	<b>119</b>
<b>1. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES AÉROSOLS COLLECTÉS .....</b>	<b>120</b>
1.1. ÉCHANTILLONS COLLECTÉS LORS DES CAMPAGNES EN MER DANS L'HÉMISPHERE SUD .....	120
1.1.1. CONCENTRATIONS ÉLÉMENTAIRES ATMOSPHÉRIQUES .....	120
1.1.2. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT .....	123
1.2. ÉCHANTILLONS COLLECTÉS AU CAP FERRAT .....	125
<b>2. SOLUBILITÉ ET DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE : ÉTAT DES CONNAISSANCES .....</b>	<b>127</b>
<b>3. IMPACT DE L'ORIGINE ET DE « L'HISTOIRE » DE L'AÉROSOL SUR LA SOLUBILITÉ DU FER .....</b>	<b>132</b>
3.1. PROTOCOLE POUR LA MESURE DE LA DISSOLUTION DANS L'EAU DE MER DU FER ATMOSPHÉRIQUE CONTENU DANS UN AÉROSOL COLLECTÉ SUR FILTRE .....	132
3.2. RÉSULTATS .....	134
3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS .....	138
3.3.1. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES RÉSULTATS .....	138
3.3.2. DISCUSSION DES RÉSULTATS SÉRIE PAR SÉRIE .....	139
FILTRES COLLECTÉS LORS DE LA CAMPAGNE BIOSOPE .....	139
FILTRES COLLECTÉS LORS DE LA CAMPAGNE SAZ-SENSE .....	140
FILTRES COLLECTÉS LORS DU SUIVI ANNUEL AU CAP FERRAT .....	140
3.3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS DANS LEUR ENSEMBLE .....	141
DISSOLUTION INSTANTANÉE .....	141
DISSOLUTION TARDIVE .....	144
3.3.4. CONCLUSION .....	145
<b>4. IMPACT DE LA NATURE DE L'EAU DE MER SUR LA SOLUBILITÉ DU FER ATMOSPHÉRIQUE ....</b>	<b>146</b>
4.1. <i>ATMOSPHERIC IRON DISSOLUTION IN SEAWATER: RESULTS FROM A ONE-YEAR TIME-SERIES IN THE MEDITERRANEAN SEA</i> .....	147
4.1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS .....	147
4.1.2. ARTICLE .....	147
<b>5. DISCUSSION GÉNÉRALE SUR LA DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'EAU DE MER</b>	<b>157</b>
5.1. REPRÉSENTATIVITÉ DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION PAR RAPPORT AU PROCESSUS NATUREL .....	157
5.2. IMPACT SUR LES CONNAISSANCES CONCERNANT LA DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'OCÉAN DE SURFACE .....	160
5.3. PERSPECTIVES .....	165
<b>VI. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS .....</b>	<b>167</b>
<b>1. PRINCIPAUX RÉSULTATS .....</b>	<b>168</b>
<b>2. INCERTITUDES SUR LES FLUX ET INCERTITUDES SUR LA DISSOLUTION .....</b>	<b>169</b>
<b>3. IMPACT DES RÉSULTATS SUR LES CYCLES BIOGÉOCHIMIQUES .....</b>	<b>170</b>
<b>4. PERSPECTIVES .....</b>	<b>171</b>
<b>VII. RÉFÉRENCES .....</b>	<b>173</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>189</b>

## ANNEXES

ANNEXE 1.- DÉTAILS SUR LES COLLECTEURS D'AÉROSOLS .....	189
ANNEXE 2.- ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE TOTALE DES AÉROSOLS .....	193
ANNEXE 3.- ENSEMBLE DES ÉCHANTILLONS COLLECTÉS SUR LE SITE DU CAP FERRAT .....	197
ANNEXE 4.- CALCUL DES FLUX DE DÉPÔT, SEC ET HUMIDE, À PARTIR DES CONCENTRATIONS D'AÉROSOL .....	199
ANNEXE 5.- TABLEAU DES VALEURS DE DISSOLUTION .....	201
ANNEXE 6.- AUXILIARY MATERIAL TO: "ATMOSPHERIC IRON DISSOLUTION IN SEAWATER: RESULTS FROM A ONE-YEAR TIME-SERIES IN THE MEDITERRANEAN SEA." .....	203
ANNEXE 7.- INFORMATIONS SUR LE TRAVAIL RÉALISÉ AU COURS DE LA THÈSE .....	211

## INDEX DES FIGURES

Figure II.1 :	Schéma général d'un collecteur d'aérosols. Les filtres sont logés dans les porte-filtres (1). Des pompes (2), reliées aux porte-filtres, aspirent les particules atmosphériques sur les filtres. Des compteurs volumétriques à gaz (3), reliés aux pompes, mesurent les volumes d'air prélevés. Un appareil, composé d'une girouette et d'un anémomètre (4), détermine la vitesse et la direction du vent. Le signal émis par cet appareil est traité instantanément (5). Un boîtier électronique (6), couplé au traitement des données du vent, commande la mise sous tension, selon les données, soit des pompes reliées aux porte-filtres, soit du système de protection des échantillons (7).....	29
Figure II.2 :	Images de prélèvements d'eau de mer à bord du Théthys II : à gauche en haut, cartouche de filtration sur pompe ; à gauche en bas, lest en Teflon ; à droite, tuyau immergé dans l'eau.....	33
Figure II.3 :	(A) Ensemble des voltampérogrammes correspondant aux ajouts successifs de fer dans l'échantillon DYF-fev06-10m ; (B) courbe $i_p = f([FeT])$ correspondante.....	36
Figure II.4 :	Exemple de linéarisation de Van den Berg / Ruzic pour l'échantillon DYF-fev06-10m.....	38
Figure III.1 :	Carte du dépôt atmosphérique de poussières minérales exprimé en $mg \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ à la surface des océans (données issues d'un composite de modèles globaux [Mahowald et al., 2005]), avec indication des zones d'où sont issus les échantillons qui sont à la base du présent travail.....	44
Figure III.2 :	Carte indiquant la position des sites du SODYF.....	45
Figure III.3 :	Le collecteur d'aérosols au site du Cap Ferrat.....	46
Figure III.4 :	Carte de valeurs de AI de l'instrument OMI indiquant la présence de poussières sahariennes se déplaçant vers le site du Cap Ferrat le 15 juin 2006. Source : <a href="http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/">http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/</a> .....	52
Figure III.5 :	Résultats du suivi effectué dans les eaux de surface, de 0 m à 40 m, au site marin DYFAMED : densité [SODYF], Chla en $ng \cdot L^{-1}$ [SODYF], BA ( $106 \text{ cell} \cdot mL^{-1}$ ) [Pulido-Villena et al., accepté], et DOC en $\mu M \cdot C$ [Pulido-Villena et al., accepté]. .....	53
Figure III.6 :	Profil du fer dissous entre février 2004 et décembre 2006, à des profondeurs de 0 m à 40 m, au site DYFAMED (en haut), et profil « climatologique » 2004-2006 du fer au site DYFAMED (en bas).....	55
Figure III.7 :	Trajet de la campagne BIOSOPE sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chla entre octobre et décembre 2004 mesurées par MODIS. Source : <a href="http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml">http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml</a> .....	57
Figure III.8 :	Collecteur d'aérosols sur le mat avant de l'Atalante lors de la campagne BIOSOPE.....	58
Figure III.9 :	Carte des échantillons collectés durant la campagne BIOSOPE.....	58
Figure III.10 :	Trajet de la campagne KEOPS sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chla entre janvier et février 2005 mesurées par MODIS.....	61
Figure III.11 :	Position du collecteur sur le navire Marion Dufresne lors de la campagne KEOPS.....	62
Figure III.12 :	Carte des sites d'échantillonnage d'aérosols durant la campagne KEOPS.....	63
Figure III.13 :	(A) Parcours de la campagne SAZ-SENSE sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chla (janvier et février 2007) mesurées par MODIS. [ <a href="http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml">http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml</a> ] (B) Carte des échantillons d'aérosols collectés au cours de la campagne SAZ-SENSE.....	66
Figure III.14 :	Photo du collecteur placé sur le pont supérieur du Aurora Australis lors de la campagne SAZ-SENSE.....	66
Figure III.15 :	Carte de l'hémisphère Sud présentant pour un mois de janvier climatologique les isobares à la surface de l'océan, la circulation générale des masses d'air et la position de la zone de convergence inter-tropicale (source: Météo-France). .....	69
Figure III.16 :	Valeur moyenne des précipitations au dessus des océans de l'hémisphère Sud entre 1979 et 2005 en $mm/j$ (Source GPCP: <a href="http://cics.umd.edu/~yin/GPCP/main.html">http://cics.umd.edu/~yin/GPCP/main.html</a> ).....	69
Figure III.17 :	Données climatologiques du dépôt de poussières minérales pour les zones BIOSOPE ( $210\text{-}290^{\circ}E$ , $8\text{-}35^{\circ}S$ ), KEOPS ( $68\text{-}78^{\circ}E$ , $49\text{-}54^{\circ}S$ ) et SAZ-SENSE ( $140\text{-}153^{\circ}E$ , $43\text{-}54^{\circ}S$ ) à partir d'un composite de modèles [Mahowald et al., 2005] (exprimées en $g \cdot m^{-2} \cdot \text{année}^{-1}$ ).....	72

Figure III.18 :	Rétro-trajectoires à 5 jours de masses d'air (A) au point 51,5°S et 73°E à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne KEOPS, et (B) au point de la position du bateau à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne BIOSOPE. Sources : Figure 5, Wagener et al. [2008].....	74
Figure III.19 :	Rétro-trajectoires de masses d'air au point de la position du bateau à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne SAZ SENSE.....	75
Figure III.20 :	Série temporelle des données d'index d'aérosol (capteur OMI) pour les « aires » KEOPS (68°E/78°E/48°S/54°S) et BIOSOPE (10°W/73°W/8°S/38°S) entre septembre 2004 et septembre 2006. Les valeurs correspondant aux périodes des campagnes en mer sont indiquées en gras.....	76
Figure III.21 :	Série temporelle des données d'index d'aérosol pour les aires « Ouest » (en noir) et « Est » (en rouge) de la région SAZ-SENSE entre septembre 2004 et mars 2007.....	77
Figure III.22 :	Carte des valeurs d'index d'aérosol de l'instrument OMI entre le 10 et le 20 janvier 2007 au Sud Est de l'Australie témoignant de l'émission d'aérosols absorbants. Source : <a href="http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/">http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/</a> .....	78
Figure III.23 :	Carte des valeurs d'index d'aérosol de l'instrument OMI, le 18 février 2007 indiquant un important panache au Sud de la Tasmanie. Source : <a href="http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/">http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/</a> .....	79
Figure IV.1 :	Cruise tracks and location of aerosol sampling.....	85
Figure IV.2 :	Electron microphotograph and EDX spectra of a silicate particle internally mixed with sea salt collected on sample BIO2 during the BIOSOPE cruise. The EDX spectra correspond to a measurement with the beam focused on the border of the silicate particle.....	89
Figure IV.3 :	Cumulated mass size class distribution by TEM for both cruises. Error-bars represent the square root of the number of counted particle in each size class.....	90
Figure IV.4 :	Daily Mean Aerosol Index from the OMI instrument over the SEPS and SOKS area. Values corresponding to the period of both cruises are in bold.....	92
Figure IV.5 :	Air mass back trajectories calculated from the HYSPLIT model. (A): Trajectories finishing on a point centred in the middle of the KEOPS area (51.5°S-73°E). (B to I): Trajectories finishing on a point at the position of the ship at 12h (UTC) during sampling on BIOSOPE cruise. Figure B to I corresponds to samples BIO1 to BIO8.....	93
Figure IV.6 :	Average dust deposition between April 2004 and March 2005 over the southern hemisphere. Estimated from Lm and modified to fit the surface concentrations measured during the cruise. The cruise tracks are in grey.....	96
Figure V.1 :	Distribution des concentrations de Ca et Mg .....	119
Figure V.2 :	Concentrations en $Al_{tot}$ et $Fe_{tot}$ pour chacune des trois campagnes en mer (exprimées en $ng.m^{-3}$ ).....	120
Figure V.3 :	Concentrations en aluminium et en fer des échantillons collectés sur le site du Cap Ferrat (exprimées en $ng.m^{-3}$ )..	124
Figure V.4 :	Fiole de filtration utilisée pour le « leaching ».....	131
Figure V.5 :	Fer soluble ( $Fe_{diss}$ ) et solubilité du fer ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons de la campagne BIOSOPE pour les mesures du fer instantané (Insta1 et Insta2). Les mesures de fer tardif (T1 et T2) sont en dessous de la limite de détection pour cette série d'échantillons.....	133
Figure V.6 :	Fer soluble ( $Fe_{diss}$ ) et solubilité du fer ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons de la campagne SAZ-SENSE pour les mesures du fer instantané (Insta1 et Insta2).....	134
Figure V.7 :	Fer soluble ( $Fe_{diss}$ ) et solubilité du fer ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons de la campagne SAZ-SENSE pour les mesures du fer tardif (T1 et T2).....	134
Figure V.8 :	Fer soluble ( $Fe_{diss}$ ) et solubilité du fer ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons du CAP FERRAT pour les mesures du fer instantané (Insta1 et Insta2).....	135
Figure V.9 :	Fer soluble ( $Fe_{diss}$ ) et solubilité du fer ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons du CAP FERRAT pour les mesures du fer tardif (T1 et T2).....	136
Figure V.10 :	Solubilité du fer instantané (Insta1 + Insta2) en fonction de la concentration en fer total des aérosols pour l'ensemble des échantillons, classés par série.....	140
Figure V.11 :	Solubilité du fer instantané (Insta1 + Insta2) en fonction de la concentration en fer total des aérosols pour l'ensemble des échantillons, classés en groupes (Anthro et Crustal).....	141
Figure V.12 :	Distribution de la solubilité du fer tardif T2 par rapport à la solubilité du fer instantané total (mesures Insta1 + Insta2) en différenciant les échantillons selon leur groupe (Anthro ou Crustal).....	142
Figure V.13 :	Seasonal variations at 10 m between December 2005 and December 2006 at DYFAMED station of (a) $[L']$ in $nmol.L^{-1}$ -Fe equivalent, (b) $[dFe]$ in $nmol.L^{-1}$ , (c) DOC in $\mu mol.L^{-1}$ -C equivalent, (d) BA in cells. $mL^{-1}$ , (e) TChla in $ng.L^{-1}$ for micro-, nano- and pico-phytoplankton (data obtained in the frame of the Service d'Observation DYFAMED). The importance of the different size groups of phytoplankton following the method described in Uitz et al. [2006]), (f) percentage of apparent free ligands (as measured by CSV) that complexed iron at T1 and T2, (g) $\%Fe_{diss}$ at T1 (grey bar) and T2 (white bar) in % of total iron added by the dust. The error bars represent the standard deviation for replicate analysis. Corresponding data available in Auxiliary Material.....	148
Figure V.14 :	$\Delta[dFe]$ (in nM) dissolved from the particles ( $\Delta[dFe] = [dFe]_{Tx} - [dFe]_{T0}$ ) as a function of time (in day). The grey circles represent the replicate 1 and the black squares, the replicate 2.....	150
Figure V.15 :	Percentage of iron dissolved in seawater from total iron introduced ( $\%Fe_{diss}$ ) at T2 plotted against $[L']$ (A) and DOC (B). Dissolution rate between T1 and T2 plotted against $[L']$ (C) and DOC (D). For all plots, the point corresponding to "Dec. 06" has been removed due to peculiar hydrological conditions encountered during this month [Marty and Chiaverini, sub]. The meaning of the data groups (L), (M) and (H) are explained in the text.....	151
Figure V.16 :	Solubilité du fer instantané en fonction de la concentration en fer total des échantillons des études de Sewicks et al., 2007 et de Buck et al., 2006. Les droites correspondent aux modèles de dissolution « instantanée » présentés dans ce travail.....	160

Figure V.17 :	Schéma conceptuel présentant le cas d'un flux sec de fer atmosphérique de $1,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ se déposant durant une journée et se mélangeant dans une colonne d'eau de 1 m avec une concentration initiale de fer de 0.1 nM. L'évolution des concentrations en fer dissous dans la colonne durant 5 jours est présentée en prenant en compte 5 scénarios de dissolution: (1) un scénario où aucune dissolution n'a lieu (0%), (2) un scénario à 1 % de dissolution, et (3) un scénario à 10 % de dissolution. Ces deux scénarios correspondent aux valeurs généralement admises de dissolution. Deux scénarios issues de la paramétrisation présentée dans ce travail sont illustrés dans les cas d'une concentration en DOC (4) de $40 \text{ }\mu\text{M}\cdot\text{C}$ et (5) de $100 \text{ }\mu\text{M}\cdot\text{C}$ .....	163
Illustration 1 :	Schéma détaillé du collecteur d'aérosols (parties « extérieures »), mis au point par Rémi LOSNO (LISA).....	189
Illustration 2 :	Schéma détaillé du collecteur d'aérosols (parties « extérieures »), mis au point par Francis LOUIS (LOV).....	191
Illustration 3 :	Peak current (ip) vs. [FeT], determined by CSV for sample Dyf-fev06-10m.....	204
Illustration 4 :	Van de Berg / Ruzic linearization for sample DYF-fev06-10m.....	206

## INDEX DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Estimation des émissions globales d'aérosols dans l'atmosphère à partir de diverses sources pour l'année 2000 [IPCC, 2001] .....	16
Tableau II.1 :	Les membranes utilisées.....	28
Tableau II.2 :	Résultats de l'analyse du fer dissous exprimés en nM dans les standards SAFE.....	35
Tableau II.3 :	Conditions opératoires des analyses en voltampérométrie par redissolution cathodique.....	40
Tableau II.4 :	Reproductibilité des analyses de ligands du fer à quatre dates différentes.....	40
Tableau III.1 :	Description des conditions d'échantillonnage pour l'ensemble des échantillons d'aérosol collectés au Cap Ferrat et sélectionnés pour la suite de cette étude.....	47
Tableau III.2 :	Récapitulatif des prélèvements au site marin DYFAMED.....	47
Tableau III.3 :	Fréquence des secteurs de provenance des masses d'air arrivant au Cap Ferrat entre janvier 2005 et décembre 2006. Les trajectoires des masses d'air sont calculées suivant le modèle HYSPLIT4. ....	50
Tableau III.4 :	Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne BIOSOPE.....	62
Tableau III.5 :	Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne KEOPS.....	66
Tableau III.6 :	Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne SAZ-SENSE.....	70
Tableau III.7 :	Fréquence (en %) entre septembre 2004 et août 2006 de rétro-trajectoires passant au dessus de zones-sources définies.....	75
Table IV.1 :	Aluminium concentrations (in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) in the collected aerosols for both cruises.....	90
Table IV.2 :	Concentrations of dust determined in this study compared to literature values (in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).....	92
Table IV.3 :	Estimated dust fluxes over both areas.....	93
Table IV.4 :	Frequency of back-trajectories crossing with sources in % up to 240 hours back between 2004-09-01 and 2006-08-31 (n=730).....	96
Table IV.5 :	Comparison between in-situ values of the literature, model values (Lm) and model values with the correction (Lm-Cor) described in this study (Figure 6).....	99
Tableau IV.6 :	Concentrations mesurées en aluminium (en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et concentrations estimées en poussières désertiques (en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) dans les échantillons collectés durant la campagne SAZ-SENSE.....	108
Tableau IV.7 :	Distribution des valeurs des paramètres nécessaires au calcul des flux secs et humides.....	110
Tableau IV.8 :	Détermination des flux de poussières minérales en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ en fonction du groupe d'échantillons pris en compte.....	110
Tableau IV.9 :	Comparaison des différentes estimations de flux de poussières ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) dans le secteur SOAS.....	113
Tableau V.1 :	Concentrations élémentaires totales exprimées en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ .....	121
Tableau V.2 :	Facteurs d'enrichissement (FE) marins et crustaux pour les échantillons des trois campagnes dans l'hémisphère Sud.....	124
Tableau V.3 :	Concentrations en aluminium, silice, potassium, magnésium, phosphore, titane, fer et chrome pour les échantillons collectés au Cap Ferrat (exprimées en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).....	126
Tableau V.4 :	Facteurs d'enrichissement, crustaux et marins, pour les échantillons du cap Ferrat.....	127
Tableau V.5 :	Données de dissolution ayant fait l'objet d'une publication.....	129
Tableau V.6 :	Description des eaux de mer filtrées utilisées dans les expériences de dissolution.....	133
Tableau 1 :	Conditions opératoires de l'analyse en fluorescence X pour chaque élément détecté.....	195
Tableau 2 :	Conditions analytiques pour chaque élément exploité, exprimées en ppb.....	197
Tableau 3 :	Conditions opératoires des analyses en fluorescence X pour chaque élément détecté.....	197
Tableau 4 :	Valeurs nulles (« blancs ») et limites de détection, estimées par l'analyse de filtres n'ayant pas servi à collecter des aérosols, exprimées en ng, pour chaque élément et chaque méthode.....	198
Table 5 :	Addition of iron standard in seawater aliquots for iron binding ligands determination.....	209
Table 6 :	Operating parameters for cathodic stripping voltammetry analysis.....	209
Table 7 :	Reproductibility for iron binding ligands analysis on four dates.....	210
Table 8 :	Time series values presented in the manuscript.....	211

## ACRONYMES

A.I.	<i>Aerosol Index</i>
BATS	<i>Bermuda Atlantic Time Series</i>
BIOSPE	<i>BIogeochemistry and Optics SOuth Pacific Experiment</i>
COD	<i>Carbone Organique Dissous</i>
DUNE	<i>A Dust Experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem</i>
DYFAMED	<i>Dynamique des Flux Atmosphériques en Méditerranée</i>
EDI	<i>Eau désionisée</i>
EDM	<i>Eau de mer</i>
FIA	<i>Flow Injection Analysis</i>
GPCP	<i>Global Precipitation Climatology Project</i>
HNLC	<i>High Nutrient, Low Chlorophyll</i>
HYSPLIT	<i>Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
IGBP	<i>International Geosphere-Biosphere Program</i>
IMBER	<i>Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research</i>
INSU	<i>Institut National des Sciences de l'Univers</i>
KEOPS	<i>KErguelen compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water</i>
LEFE	<i>Les Enveloppes Fluides et l'Environnement</i>
CYBER	<i>Cycles Biogéochimiques, Environnement et Ressources</i>
LEMAR	<i>Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin</i>
LISA	<i>Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques</i>
LNLC	<i>Low Nutrient, Low Chlorophyll</i>
LOV	<i>Laboratoire d'Océanographie de Villefranche</i>
MATCH	<i>Model of Atmospheric Transport and Chemistry</i>
MODIS	<i>Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer</i>
NAAPS	<i>Navy Aerosol Analysis and Prediction System</i>
NASA	<i>National Aeronautic and Space Agency</i>
N.O.	<i>Navire Océanographique</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OMI	<i>Ozone Mapping Instrument</i>
RSMAS	<i>Rosenstiel School for Marine and Atmospheric Sciences</i>
SeaWIFS	<i>Sea Wide Field Sensor</i>
SAZ-SENSE	<i>Physical and biogeochemical dynamics of the Sub-Antarctic Zone</i>
SFX	<i>Spectroscopie de Fluorescence X</i>
SOLAS	<i>Surface Ocean – Lower Atmosphere Study</i>
SEPS	<i>South East Pacific Sample</i>
SOKS	<i>Southern Ocean – Kerguelen Sample</i>
SOAS	<i>Southern Ocean – Australian Sample</i>
SAFE	<i>Sampling and Analyses of Fe</i>
SEAREX	<i>Sea-Air Exchange Program</i>
SODYF	<i>Site d'Observation DYFAMED</i>
TAC	<i>2-(2-thiazolyazo)-p-crésol</i>
TEM	<i>Transmission Electronic Microscope</i>
TOMS	<i>Total Ozone Mapping Spectrometer</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>
8-HQ	<i>8-hydroxyquinoléine</i>



# I. INTRODUCTION

La géochimie s'intéresse à la composition élémentaire et à la spéciation chimique au sein des différents compartiments de la planète, ainsi qu'aux échanges - décrits sous le terme de *flux* - aux interfaces de ces compartiments. *L'activité biologique* qui est apparue dans les enveloppes superficielles, phénomène unique et spécifique de la terre jusqu'à preuve du contraire, influence (souvent de façon considérable) les échanges entre les différents compartiments de ces enveloppes. Son influence sur la géochimie constitue l'objet de la biogéochimie. Le travail présenté ici s'intéresse aux flux à l'interface **atmosphère - océan** d'un seul élément, le **fer**.

Cette introduction vise à (1) fournir le contexte scientifique de cette étude et à (2) présenter la problématique, les objectifs, et le plan qui a été suivi.

## 1. CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Compte tenu de son numéro atomique, le fer est relativement abondant sur terre pour des raisons propres à sa nucléosynthèse lors de la formation de la planète. Il constitue le quatrième élément le plus répandu de la croûte terrestre. Probablement en raison de ses caractéristiques physico-chimiques et de son abondance, le fer est un élément essentiel pour le métabolisme de tout être vivant.

Dans l'atmosphère, la présence de fer est liée à la présence de particules solides ou de gouttes d'eau. Ce travail va se concentrer sur les particules solides, les *aérosols*, nécessairement de petite taille afin de se maintenir en suspension dans l'atmosphère. Dans l'eau de mer, la concentration en fer est extrêmement faible, aussi bien sous sa forme dissoute que particulaire. Les échanges de fer entre les compartiments *atmosphère* et *océan* jouent un rôle dans la régulation du stock de fer dans l'océan et dans la régulation de l'activité biologique océanique. Le fer dans l'atmosphère d'une part, dans l'océan d'autre part, et les échanges entre les deux compartiments seront successivement décrits pour définir le contexte scientifique de cette étude.



### 1.1. LE FER DANS L'ATMOSPHÈRE

Dans l'atmosphère, la présence du fer, comme de nombreux autres métaux, est liée aux particules en suspension, les aérosols. Ces particules ont des tailles comprises entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ , et leur distribution selon la taille varie suivant l'origine et le transport de l'aérosol. En raison de la rétro-diffusion du rayonnement solaire incident par les aérosols, ceux-ci jouent un rôle important dans le contrôle du climat (e.g. *Andreae, 1996 ; IPCC, 2007*). Pour cette raison, leur composition, leur répartition et leur transport font l'objet de nombreuses études.

Les émissions globales des principales sources d'aérosol sont rapportées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1: Estimation des émissions globales d'aérosols dans l'atmosphère à partir de diverses sources pour l'année 2000 [IPCC, 2001]**

Type	Origine	Émission ( $10^9 \text{ kg an}^{-1}$ )
poussières minérales	sols arides	2150
sel de mer	embruns marins	3340
aérosol carboné	combustion	150
aérosol sulfaté	industrie et végétation	113
aérosol organique	végétation	236
poussières industrielles	activité humaine	100

Lorsqu'on considère les flux d'émission, la masse émise est clairement dominée par deux types de particules : les sels de mer émis par les embruns marins et les **poussières minérales** émises à partir des sols arides. Parmi les divers types d'aérosol émis, présentés dans ce tableau, seules les poussières minérales, les poussières industrielles et les aérosols carbonés (ces deux derniers seront regroupés sous le terme « **particules d'origine anthropique** » par la suite) sont susceptibles de transporter significativement du fer dans l'atmosphère, bien que, compte tenu des masses émises, le transport du fer dans l'atmosphère semble majoritairement lié aux poussières minérales.

La nature des particules minérales transportant le fer est similaire à la nature des sols dont elles sont issues [*Claquin et al., 1999*]. Leur composition en fer est relativement constante, avec des valeurs comprises entre 3,5 et 5,0 % [*Mahowald et al., 2005*]. Le fer y est, soit sous forme d'oxyde (e.g. hématite, magnétite) ou d'hydroxyde (e.g. goethite), soit sous forme de fer piégé dans le réseau cristallin de particules alumino-silicatées [*Lafon et al., 2004*]. Parmi les particules d'origine anthropique, le fer transporté par les poussières carbonées (issues de combustion) est sous forme, soit d'oxyde de fer amorphe pris dans la masse carbonée, soit de fer issu d'un matériel minéral et entraîné lors de la combustion [*Desboeufs et al., 2003*].

Au cours des années 1970 et 1980, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du transport de matière par l'atmosphère au dessus des océans. Des stations d'échantillonnage d'aérosols ont été mises en place dans le cadre de programmes ambitieux (voir, par exemple, la brève description du programme

SEAREX, chapitre III). Ces études se sont particulièrement intéressées au transport d'éléments métalliques, dont le fer. Les stations, situées le plus souvent sur des îles au milieu des océans, ont permis de mettre en évidence le transport de poussières sur de longues distances, mais également le caractère saisonnier de ce transport au dessus des océans (en particulier l'Atlantique Nord et le Pacifique Nord). Au début des années 1990, après plus de dix ans d'échantillonnage intensif sur de nombreux sites du globe, une carte globale du dépôt de poussières minérales a été proposée [Duce et al., 1991] et sert encore aujourd'hui de référence. C'est grâce à ces études que l'importance de l'atmosphère comme source de fer pour l'océan a été mise en évidence. **Duce et Tindale [1991] ont montré que le fer atmosphérique peut constituer la principale source externe de fer pour l'océan ouvert.**

Dans les années 1990, l'observation des aérosols à l'échelle globale par télédétection a débuté, permettant une couverture spatiale et temporelle d'observations, impossibles jusque là [Husar et al., 1997 ; Moulin et al., 1997]. Le plus souvent, c'est l'épaisseur optique<sup>1</sup> des aérosols qui a été estimée par les capteurs. Ces observations ont permis, par exemple, de montrer l'influence de phénomènes climatiques à grande échelle sur la variabilité du transport des poussières [Moulin et al., 1997 ; Chiapello et Moulin, 2002].

Le cycle atmosphérique des particules peut être décomposé en trois processus :

- *les émissions à partir des zones-sources de poussières* : pour les poussières minérales ces sources correspondent aux zones arides, sans couverture végétale, présentant une morphologie particulière ; les zones où le soulèvement de poussières minérales est le plus fréquent ont pu être cartographiées à l'échelle globale par télédétection [Prospero et al., 2002] ;
- *le transport des particules émises* : il dépend de la taille des particules ; les plus grosses ( $> 10 \mu\text{m}$ ) ont en général une durée de vie très courte dans l'atmosphère, de l'ordre de quelques heures ; les particules fines, par contre, peuvent rester plusieurs jours en suspension ; les flux convectifs sont susceptibles d'entraîner ces particules dans la troposphère libre, assurant leur transport sur de longues distances et à grande vitesse ;
- *le dépôt des particules* : ce mécanisme va définir le flux de matière se déposant à la surface ; il repose sur deux mécanismes : le dépôt sec, qui correspond à la sédimentation des particules atmosphériques, et le dépôt humide, qui correspond à l'abatement des particules atmosphériques piégées dans les précipitations.

Des modèles globaux de poussières, en particulier minérales en raison de leur masse relative dans l'atmosphère, ont été développés dès le début des années 1990 [Joussaume, 1990 ; Tegen et Fung, 1995]. Ces simulations modélisent le processus d'émission à partir des vitesses des vents de surface, en prenant en compte – pour les modèles les plus récents – la texture et l'humidité des sols [Mahowald et al., 2005]. Le transport des particules est calculé par des modèles de circulation atmosphérique générale, forcés par des données météorologiques globales. Enfin, le dépôt y est simulé par diverses méthodes prenant en compte le dépôt sec et le dépôt humide. La comparaison entre les modèles et les observations

---

1 L'épaisseur optique est proportionnelle à la concentration en aérosols, intégrée verticalement sur la colonne d'air.

réalisées par télédétection a permis de valider les simulations de répartition spatiale des aérosols minéraux dans l'atmosphère. Ces dernières années, un effort d'inter-comparaison des modèles d'aérosols – prenant en compte tout type d'aérosol – a été mis en place dans le cadre du projet AEROCOM [Textor et al., 2006].

Si la qualité de la simulation de la répartition spatiale des poussières par les modèles peut être estimée en comparant les valeurs d'épaisseur optique d'aérosols avec les données issues de la télédétection, les estimations de concentration et de flux de poussières doivent être validées par des données collectées *in situ*. Plusieurs sites de mesure existent à travers le monde, mais de très larges zones de l'océan ouvert n'ont jamais été échantillonnées. **Ceci est vrai notamment pour de larges zones des océans de l'hémisphère Sud, comme l'océan Austral, où les estimations de flux de fer atmosphérique vers l'océan simulés par les modèles n'ont pas encore pu être validées par des données *in situ*.**

## 1.2. LE FER DANS L'OcéAN

L'océan actuel, par les échanges atmosphériques, l'activité de photosynthèse et le mélange océanique est à considérer comme un compartiment globalement oxique. La faible abondance du fer dans l'eau de mer est en grande partie liée à ses caractéristiques chimiques. En effet, en milieu oxique, le fer est essentiellement sous forme Fe (III) dont la solubilité est extrêmement faible dans l'eau de mer [Stumm et Morgan, 1996]. Le fer dissous inorganique se trouve essentiellement sous les formes  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  ; au pH et à la force ionique de l'eau de mer leur limite de solubilité est inférieure à 0,1 nM [Liu et Millero, 2002].

Si on entend par *concentration de fer dissous*, la quantité de fer par volume d'eau après filtration d'une eau de mer à travers une membrane d'une porosité de 0,2  $\mu\text{m}$ , les valeurs mesurées de fer dissous au travers de l'océan ouvert global varient entre 0,02 nM et 2,00 nM [de Baar et de Jong, 2001]. Ces valeurs peuvent donc dépasser la limite de solubilité des formes inorganiques du fer dans l'eau de mer. L'hypothèse qu'une partie de la matière organique dissoute est constituée de *ligands* ayant une forte affinité pour le fer, susceptible de le maintenir en solution, s'est peu-à-peu imposée pour expliquer ce paradoxe. A partir du milieu des années 1990, une méthode électrochimique mesurant la spéciation organique du fer dans l'eau de mer a été développée, permettant d'évaluer indirectement la quantité et la stabilité de ces ligands [Gledhill et Van den Berg, 1994 ; Rue et Bruland, 1995]. Cette méthode sera décrite en détails (chapitre II). Aujourd'hui, il est reconnu que l'essentiel du fer dissous dans l'eau de mer (> 99 %) est sous forme complexée. La nature des ligands reste cependant très largement inconnue. Dans une récente étude de synthèse, Hunter et Boyd, [2007] suggèrent de classer ces ligands en deux groupes. Le premier groupe correspondrait aux ligands produits par les microorganismes et nécessaires à leur acquisition du fer<sup>2</sup>. Le deuxième groupe, décrit sous le terme de « soupe de ligands » (*soup*), correspondrait aux produits de dégradation de la matière organique.

---

2 La biosynthèse de sidérophores par des bactéries marines a été décrite de longue date [Reid et al., 1993].

Le développement des techniques de filtration a permis de montrer que le fer dissous dans l'eau de mer contient une part significative de fer sous une forme dite « colloïdale ». La forme colloïdale est définie de façon opérationnelle comme une forme comprise entre le fer particulaire ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ) et le fer dit « soluble » ( $< 0,02 \mu\text{m}$ ) [Wu et Luther, 1994]. Cette forme colloïdale du fer dans l'eau de mer est vraisemblablement constituée d'agrégats d'hydroxydes de fer et de matières organiques [Wells, 2003]. **Cependant, par la suite, seule la forme dissoute du fer, opérationnellement décrite comme inférieure à  $0,2 \mu\text{m}$ , sera déterminée et discutée.**

Une forme chimique d'un élément est définie comme « biodisponible », si elle est directement assimilable par un organisme vivant. Une partie des organismes marins (autotrophes et hétérotrophes) assimile directement le fer de leur milieu environnant : l'eau de mer. Il est généralement admis que ces organismes utilisent des formes dissoutes du fer. Cependant, ces formes recouvrent un grand nombre d'espèces chimiques, posant la question de la biodisponibilité des diverses formes de fer dissous. La connaissance des formes biodisponibles est encore très limitée [e.g. Sunda, 2001]. Il peut être considéré (de manière simplifiée) que la *loi de Liebig*<sup>3</sup> s'applique à la croissance du phytoplancton. Dans de larges zones océaniques cette croissance est limitée par la disponibilité de macro-nutriments essentiels, comme l'azote, le phosphore, ou encore la silicium. Ceci indique – à première vue – que malgré la spéciation complexe du fer, une partie est biodisponible, car la production n'est pas limitée par le fer dans ces zones.

A l'opposé, dans d'autres zones océaniques, tout aussi larges (l'océan Austral, le Pacifique Équatorial et le Pacifique Subarctique), dites zones HNLC (*High Nutrient Low Chlorophyll*), les macro-nutriments des eaux de surface ne sont pas épuisés par l'activité biologique, ce qui amène à penser qu'un autre facteur est limitant pour ces zones. Au regard de son importance dans les processus biologiques, le fer a été supposé, de longue date, être l'élément limitant. La vérification de cette hypothèse, tributaire des moyens analytiques, n'a pu être entreprise qu'à la fin des années 1970 avec le développement des techniques nécessaires à l'étude des métaux traces [Bruland et al., 1979] (voir chapitre II). Dans les années 1980, des expériences en bouteille ont confirmé la limitation par le fer de la production phytoplanctonique dans l'eau de surface d'une zone HNLC [Martin et Fitzwater, 1988]. En 1993, la première expérience de fertilisation artificielle est lancée [Martin et al., 1994] : l'addition artificielle de fer dans les eaux de surface du Pacifique Équatorial a provoqué, quelques jours plus tard, une augmentation significative de la production primaire, démontrant définitivement la validité de l'hypothèse du fer comme élément limitant dans les zones HNLC. Depuis, ces résultats ont été confirmés par des expériences similaires dans l'océan Austral et dans le Pacifique Subarctique (pour une synthèse de ces travaux, voir notamment : de Baar et al., 2005 ; Boyd et al., 2007).

A partir de la mise en évidence de son rôle dans la production océanique, au même titre que les macro-nutriments « classiques », le fer a fait l'objet ces dix dernières années d'un engouement scientifique important. Ceci a permis d'augmenter significativement le nombre de mesures de fer dissous dans l'océan, et d'aboutir à des résultats importants :

---

3 La *loi du minimum*, ou *loi des facteurs limitants*, de Liebig (1850) énonce, sous sa forme initiale, que le rendement d'une culture végétale est limité par l'élément fertilisant qui le premier vient à manquer.

- tout d'abord, un récent travail d'inter-comparaison d'analyses [Johnson et al., 2007] a montré que les estimations de fer dissous dans l'eau de mer, réalisées par diverses équipes à travers le monde, présentent des résultats sinon identiques, du moins non significativement différents les uns des autres ;
- dans des zones en apparence non limitées par le fer, une limitation de la production par celui-ci a néanmoins été mise en évidence, par exemple, dans les *upwellings* du Pacifique [Hutchins et Bruland, 1998], ou encore dans l'Atlantique Nord [Blain et al., 2004], montrant l'importance du fer pour l'océan global et non seulement pour les larges zones HNLC [Bonnet et al., 2005] ; la notion de co-limitation entre le fer et d'autres nutriments s'est imposée ;
- les organismes fixateurs d'azote présentent des besoins particulièrement élevés en fer pour leur métabolisme [Kustka, 2002] ; ces organismes pourraient donc être limités en fer dans de larges zones océaniques ; les apports d'azote nouveau qu'ils fournissent à l'océan ont un impact biogéochimique significatif à l'échelle globale [Capone et al., 1997] ; Mills et al. [2004] ont montré que les apports de poussières désertiques stimulent la fixation d'azote dans l'Atlantique Tropical ;
- enfin, depuis quelques années, la progression des connaissances sur le cycle du fer océanique a permis le développement de modèles permettant de simuler ce cycle [Archer et Johnsson, 2000 ; Parekh et al., 2004] ; de plus, les modèles biogéochimiques globaux de l'océan les plus récents prennent en compte le fer comme nutriment [Moore et al., 2002 ; Aumont et al., 2003].

L'estimation des variations du stock (concentration) de fer dans l'océan de surface nécessite l'estimation des flux pouvant l'affecter. Les phénomènes de précipitation et d'agrégation sur les particules, et l'assimilation du fer par la production nette océanique, constituent un puits pour le fer océanique alors que la reminéralisation du fer assimilé par les organismes (Fer « régénéré ») constitue une source de fer. Il existe, également, diverses sources externes de fer pour l'océan mondial : les apports continentaux (par les cours d'eau et le lessivage continental) [Krachler et al., 2005], les apports par l'atmosphère [Jickells et al., 2005], les apports par les sources hydrothermales [Boyle et al., 2005], les apports par les sédiments marins [Elrod et al., 2004], et enfin les apports par la fonte de la glace de mer [Lanuzel et al., 2008]. Les apports continentaux, hydrothermaux, et par la glace de mer sont négligeables pour la plus grande partie de l'océan ouvert. Duce et Tindale [1991] ont estimé que les apports atmosphériques constituent la principale source externe de fer à l'océan de surface. Depuis cette estimation, **plusieurs études on mis en évidence l'enrichissement des eaux de surface par le fer atmosphérique dans plusieurs zones de l'océan mondial soumis à de forts apports** : la Méditerranée [Sarhou et Jeandel, 2001 ; Guieu et al. 2002 ; Bonnet et Guieu, 2006], l'Atlantique [Sarhou et al., 2003 ; Sedwick et al., 2005 ; Sarhou et al., 2007], ou encore le Pacifique Nord [Johnson et al., 2003].

**Pour l'océan ouvert, une autre – importante – source de fer doit également être prise en considération : les apports de fer par les eaux profondes selon divers mécanismes de mélange vertical et de remontée d'eau profonde. Dans les zones océaniques où les apports de fer atmosphériques sont faibles, les eaux profondes constituent vraisemblablement la source principale de fer à l'océan de surface comme, par exemple, dans l'océan Austral [Watson, 2001]. Cependant, comme indiqué précédemment, ces conclusions sont basées sur des esti-**

mations de flux atmosphériques qui n'ont pas été validées par des données *in situ* dans ces zones.

### 1.3. LES INTERACTIONS OCÉAN-ATMOSPHÈRE DANS LE CYCLE DU FER

L'importance toute particulière donnée à l'étude de la chimie, géochimie et biogéochimie du fer dans l'océan est la conséquence du fait que la production primaire océanique joue un rôle dans la régulation du cycle du carbone et du climat (Encadré I.1). Dans ce contexte, un intérêt tout aussi important a été porté sur les apports atmosphériques de fer, car ceux-ci constituent une source externe importante pour l'océan. De plus, un lien entre le dépôt atmosphérique de fer sur l'océan et le climat à l'échelle des cycles glaciaires / interglaciaires pourrait exister. Ceci constitue l'« *Iron Hypothesis* », émise par Martin [1990]. D'après les reconstructions de climat par l'analyse de carottes glaciaires, les périodes de faible concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> et de basse température (périodes glaciaires) correspondent à des périodes

#### Encadré I.1 : Cycle océanique du carbone, climat et géo-ingénierie.

*Le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) est un gaz à effet de serre ; sa concentration atmosphérique influence le climat. Une augmentation importante de cette concentration a été observée au cours des deux derniers siècles, sous l'effet de l'augmentation massive des émissions anthropiques. Il est généralement admis aujourd'hui qu'elle est, au moins en partie, responsable du réchauffement climatique actuel [IPCC 2007]. Les concentrations de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère sont liées aux échanges atmosphère - océan selon deux processus : (1) la pompe physique, et (2) la pompe biologique.*

*(1) La solubilité des gaz dans l'eau augmente inversement à la température. Dans certaines zones océaniques (l'Atlantique Nord, par exemple) les eaux froides et denses plongent vers les fonds marins et s'y écoulent. Cette plongée des eaux froides, capables de dissoudre une quantité importante de CO<sub>2</sub>, permet donc « d'exporter » de grandes quantités de carbone atmosphérique vers le fond de l'océan pour de longues périodes (de l'ordre de 1000 ans). Ce phénomène est décrit sous le terme de pompe physique.*

*(2) La photosynthèse du phytoplancton, qui s'effectue dans l'océan de surface, transforme le CO<sub>2</sub> en carbone organique particulaire. Le carbone particulaire peut être re-minéralisé selon différents processus, mais peut également, en partie, être exporté vers les fonds marins, transférant ainsi de manière durable une partie du CO<sub>2</sub> de surface vers le fond de l'océan. Ce phénomène est décrit sous le terme de pompe biologique.*

*L'importance de la pompe biologique est certes inférieure à l'importance de la pompe physique, mais son efficacité étant liée à la disponibilité des nutriments, certains groupes industriels, percevant une activité potentiellement lucrative face à la médiatisation des conséquences du réchauffement climatique, proposent la mise en place de solutions, dites de « géo-ingénierie ». Ces solutions envisagent une fertilisation, artificielle et massive, de larges zones HNLC par des apports de fer pour « stimuler » la pompe biologique du dioxyde de carbone. Indépendamment des aspects éthiques de ce type de solution, les résultats du programme KEOPS (voir chapitre III) ont montré que les fertilisations artificielles ont une efficacité largement inférieure pour exporter du carbone, comparativement au processus observé dans des zones de fertilisation naturelle.*

de fort dépôt de poussières minérales. *Martin [1990]* suggère alors que d'importants soulèvements de poussières minérales durant les périodes glaciaires, fertilisant de larges zones océaniques, seraient à l'origine de la stimulation de la production autotrophe. L'activation de la pompe biologique de carbone par les apports atmosphériques entraînerait alors une réduction des concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub>, liant ainsi les apports de fer atmosphériques aux changements de température observés sur de grandes échelles de temps.

Depuis la formulation de cette hypothèse pour expliquer les variations climatiques glaciaires / inter-glaciaires, de nombreuses études sont venues alimenter d'abondants débats sur la validité et l'importance de la fertilisation par les apports atmosphériques sur les changements de climat induits [e.g. *Watson et al., 2000 ; Brezinski et al., 2002 ; Ridgwell et Watson, 2002 ; Bopp et al., 2003*]. Certaines études indiquent que l'effet de fertilisation durant les périodes glaciaires pourrait provenir plutôt de remontées d'eaux profondes que d'apports éoliens [*Latimer and Filippelli, 2001*]. Par ailleurs, *Falkowski [1997]* a proposé l'idée que l'augmentation du dépôt atmosphérique durant les périodes glaciaires pourrait avoir stimulé les organismes fixateurs d'azote et donc avoir permis d'augmenter la production primaire globale par des apports d'azote nouveau dans l'océan.

Le dépôt atmosphérique de particules d'origine anthropique est directement lié à l'activité de l'homme. Mais le dépôt de particules minérales peut également être modifié par des changements d'utilisation des sols sous l'effet de la pression anthropique. Les divers scénarios simulés par des modèles globaux de poussières minérales fournissent des résultats contradictoires [*Tegen et al., 2004 ; Mahowald et Luo, 2003*], mais une étude récente a permis de montrer à partir de données satellitaires et de données *in situ* que l'augmentation d'activités humaines dans le Sahel pourrait avoir entraîné une augmentation significative de l'exportation de poussières minérales vers l'océan Atlantique au cours des dernières décennies [*Moulin et Chiapello, 2006*]. Afin d'être capable de prévoir l'impact de tels changements sur la biogéochimie des océans de surface, il est nécessaire de pouvoir modéliser les divers processus impliqués dans l'introduction du fer dans l'océan.

L'ensemble de ces débats a permis de mettre en avant l'importance de la compréhension des flux de fer atmosphériques vers l'océan. D'importants programmes de recherche ont été initiés dans ce sens. Une conclusion fréquente de ces travaux est que pour mieux comprendre l'influence du dépôt de fer atmosphérique sur l'océan, **il est nécessaire de mieux comprendre le devenir des particules atmosphériques dans l'océan de surface**. En effet, lorsque des particules atmosphériques se déposent à la surface de l'océan, divers mécanismes conditionnent leur effet sur l'activité biologique du milieu. Un de ces processus (nécessaire à l'utilisation du fer issu des apports atmosphériques par les organismes vivants) est la dissolution préalable du fer de ces particules.

De récents travaux de synthèse consacrés au dépôt de fer atmosphérique [*Jickells et al., 2005 ; Mahowald et al., 2005*] indiquent qu'avec un intervalle compris entre 0,01 % et 85 %, **les paramètres de dissolution sont la principale source d'incertitude dans les évaluations de cet impact. Certes, des études sur la dissolution du fer atmosphérique existent, mais la plupart ont été réalisées dans des conditions qui ne représentent pas réellement le milieu naturel.**

## 2. PROBLÉMATIQUE DU TRAVAIL

Les différents points abordés dans cette première partie permettent de dégager deux problématiques auxquelles ce travail tentera de répondre, et qui correspondent à deux groupes de questions :

- **Quels sont la nature, la concentration, et le flux du fer atmosphérique au dessus des larges zones océaniques inexplorées de l'hémisphère Sud (Océan Austral et Sud-Est Pacifique) ? Que valent les estimations des modèles globaux de poussières minérales pour ces zones dans lesquelles les aérosols n'ont jamais été échantillonnés ? Quelle est l'importance de la source atmosphérique de fer, par rapport au fer « issu du fond » vers l'océan de surface, dans des zones soumises à de très faibles apports atmosphériques ?**
- **Quels sont les facteurs qui influencent la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer ? Quelle est l'importance de la nature et du transport des particules atmosphériques sur la dissolution ? Quel est l'impact de la matière organique dissoute – dont les ligands du fer – contenue dans l'eau de mer ? Et finalement, des lois générales, valables pour l'ensemble de l'océan, peuvent-elles être établies en matière de dissolution du fer atmosphérique ?**

Il est à noter que ces problématiques s'intègrent dans le cadre de recherche défini par plusieurs programmes internationaux et nationaux (Encadré I.2).

### **Encadré I.2 : Insertion du présent travail dans les programmes internationaux et nationaux.**

*Le programme international de recherche IGBP (International Geosphere-Biosphere Program) fédère au niveau international des recherches sur les interactions entre la biologie, la chimie et la physique de la surface terrestre, et les activités humaines. Au travers de ce très vaste thème deux programmes concernent plus particulièrement le présent travail, les programmes SOLAS et IMBER :*

- *le programme IMBER (Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research) étudie la sensibilité des cycles biogéochimiques marins et des écosystèmes aux changements globaux à différentes échelles de temps ;*
- *le programme SOLAS (Surface Ocean - Lower Atmosphere Study) se focalise sur les interactions physiques et biogéochimiques océan-atmosphère et à leur sensibilité aux changements globaux ; l'une des activités de ce programme (Activity 1.4: Iron and Marine Productivity) recouvre complètement les objectifs du présent travail.*

*Le programme national LEFE-CYBER (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement – Cycles Biogéochimiques, Environnement et Ressources) de l'INSU s'intègre, en partie, dans ces deux programmes internationaux.*

Pour répondre à ces questions, le travail s'est basé, sur (1) les analyses d'un large échantillonnage d'aérosols et d'eaux de mer, réalisé au cours de trois campagnes en mer : BIOSOPE, KEOPS, SAZ-SENSE, et d'un suivi sur une année au site DYFAMED, représentatif de zones très contrastées d'un point de vue



biogéochimique et en ce qui concerne l'apport atmosphérique de fer, et sur (2) les résultats d'expériences de laboratoire visant à quantifier la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

Le corps de cette thèse se décompose en quatre parties :

- 1) les méthodes d'échantillonnage et d'analyse mises en oeuvre font l'objet du chapitre II ;
- 2) l'ensemble du travail d'échantillonnage est présenté au chapitre III, dans le contexte des différents projets dans lequel il a été effectué ; par ailleurs, l'étude de diverses caractéristiques géophysiques et géochimiques des zones échantillonnées, effectuée au cours de ce travail, y est présentée ;
- 3) le chapitre IV est consacré à l'évaluation des flux atmosphériques de fer sur les océans de l'hémisphère Sud ;
- 4) le chapitre V décrit l'étude du « devenir » du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

Le chapitre VI discute les résultats dans leur globalité, il en tire les conclusions et indique les perspectives qui se sont ouvertes.

## **II. MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE**

Cette étude est le fruit d'un travail expérimental comprenant échantillonnages, expériences en laboratoire, et analyses. Des échantillons ont été prélevés dans des milieux très variés ; de nombreuses techniques analytiques ont été mises en oeuvre, car chaque compartiment de l'interface océan - atmosphère nécessite des méthodes d'étude qui lui sont propres.

Afin d'alléger la lecture de la suite du manuscrit, ce chapitre décrit les principes et protocoles pour l'ensemble des techniques d'échantillonnage et d'analyse mises en oeuvre. Par contre, les principes et protocoles des expériences en laboratoire sont décrits au moment où ces expériences sont évoquées dans le texte, car ils constituent un objet propre de recherche et seront discutés. Pour certaines méthodes analytiques, les protocoles détaillés sont fournis en annexe pour ne pas alourdir la lecture du texte.

Ce chapitre s'articule autour de trois sous-parties :

- la description des conditions de propreté indispensables pour la réalisation du travail ;
- les techniques d'échantillonnage et d'analyse mises en oeuvre pour l'étude du matériel particulaire atmosphérique ;
- les techniques d'échantillonnage et d'analyse mises en oeuvre pour l'étude de la phase dissoute dans l'eau de mer.

### **1. CONDITIONS REQUISES DE PROPRETÉ**

Dans les échantillons d'aérosol et d'eau de mer, les métaux de transition sont généralement à des concentrations très faibles, et couramment appelés « métaux (ou éléments) traces ». Le risque de contamination d'un échantillon d'aérosol ou d'eau de mer pour un élément trace est important (Encadré II.1). Bien que ce risque existe pour un grand nombre d'éléments traces, il est particulièrement important en ce qui concerne le fer :

- ce métal est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre ;

- par ses caractéristiques physicochimiques il constitue un élément essentiel dans de nombreuses réalisations humaines ; d'ailleurs il est omniprésent sur les bateaux océanographiques et dans les laboratoires ;
- enfin, l'atmosphère de la surface de la terre privilégie la forme fer III ; à l'état solide, ces formes sont « friables », et donc particulièrement aptes à être dispersées.

#### **Encadré II.1 : Illustration du risque de contamination au laboratoire.**

*La concentration en fer dissous varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-9}$  M dans l'eau de mer de l'océan ouvert, alors qu'elle est de l'ordre de  $10^{-6}$  M dans l'eau du robinet. Ainsi, une seule goutte d'eau du robinet de 50  $\mu$ L suffit pour doubler la concentration en fer d'un échantillon de 50 mL d'eau de mer.*

En amont des problèmes de détection, l'analyse d'un élément trace nécessite des moyens particuliers de conservation, de traitement et de manipulation des échantillons pour garantir l'absence de contamination. Il existe deux types de source de contamination :

- l'air environnant et le manipulateur ;
- le contenant de l'échantillon, les instruments et les réactifs.

#### **1.1. RISQUES DE CONTAMINATION PAR L'AIR ENVIRONNANT ET LE MANIPULATEUR**

Dans un environnement urbain, la charge particulaire de l'air est élevée et constitue une source de contamination majeure. Pour s'affranchir de cette source de contamination, les échantillons sont manipulés dans des salles dites « blanches ». Ces salles sont maintenues en surpression par air filtré et l'ensemble du mobilier est exempt de matériaux susceptibles de libérer des éléments traces. Par ailleurs, l'ensemble des manipulations exposant les échantillons à l'air libre sont réalisées sous une hotte à flux laminaire classe 100. Le manipulateur est équipé d'une blouse en tissu synthétique, d'une charlotte, de sabots et de gants (changés immédiatement au moindre doute sur leur intégrité).

Toutes les opérations de lavage ou de rinçage sont réalisées avec de l'eau ultra-pure, préparée à travers un système de résines et de filtres (Millipore™, eau Milli-Q®). La résistivité de cette eau est contrôlée à la sortie du système ( $= 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

#### **1.2. RISQUES DE CONTAMINATION PAR LE CONTENANT, LES INSTRUMENTS ET LES RÉACTIFS**

La conservation et la manipulation des échantillons exigent des contenants et des instruments dont la surface ne libère pas d'éléments contaminants. Ces opérations sont donc réalisées dans des contenants, et avec des instruments, faits en matière plastique (Teflon®, polyéthylène ou polypropylène), qui sont, préalablement à leur utilisation, soumis au protocole de nettoyage suivant :

- lavage abondant à l'eau du robinet avec un produit vaisselle permettant l'élimination des impuretés de surface et des poussières ;
- immersion dans un bain de surfactants (*Decon® Neutracon™* à 2 %) pendant au moins 5 jours pour enlever l'essentiel des résidus de surface ;
- rinçage à l'eau déminéralisée ;
- immersion dans un bain d'acide chlorhydrique à 10 % pendant au moins 7 jours pour enlever les éléments métalliques de surface et détruire les matières organiques ;
- rinçage à l'eau ultra-pure ;
- immersion dans un bain d'acide chlorhydrique *Merck™ Suprapur®* à 1 % pendant au moins 14 jours pour enlever les dernières traces d'éléments métalliques sur les parois ;
- rinçage abondant à l'eau ultra-pure.

Les instruments sont ensuite séchés sous une hotte à flux laminaire en salle blanche, puis conservés et transportés dans un double emballage de sacs plastiques. Les récipients sont conservés, remplis d'eau ultra-pure acidifiée à pH 2 par de l'acide chlorhydrique *Merck™ Suprapur®*. Ils sont vidés juste avant l'échantillonnage et rincés avec un aliquote de l'échantillon.

Le risque de contamination par les réactifs nécessite une parfaite connaissance de la composition, et du suivi, de chacun d'entre eux qui entre en contact direct avec l'échantillon. Ils sont choisis parmi ceux qui possèdent le plus grand degré de pureté et dont chaque lot est analysé et certifié par le producteur (réactifs type *Merck™ Suprapur®*, voire *Ultrapur®*). Ces réactifs, une fois entamés, sont conservés et manipulés exclusivement en salle blanche dans les conditions décrites précédemment.

## 2. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES AÉROSOLS

En raison de l'étroite collaboration entre le Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA – UMR 7583) et le Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer (LOV - UMR 7093) dans le cadre des projets BIOSOPE et KEOPS, j'ai pu réaliser une grande partie de ces analyses au LISA, en profitant de l'expérience de Rémi LOSNO en ce qui concerne les analyses par fluorescence X et par spectroscopie d'émission et d'absorption atomique, ainsi que de l'expérience de Michel MAILLÉ et de Patrick AUSSET en ce qui concerne les techniques d'observation par microscopie électronique.

### 2.1. ÉCHANTILLONNAGE DES AÉROSOLS

L'échantillonnage des aérosols a été réalisé par filtration. Trois ou quatre filtres, mis en place dans des porte-filtres, ont été regroupés dans un dispositif décrit par la suite comme **collecteur d'aérosols**. Il est admis qu'au niveau du collecteur d'aérosols chaque filtre a la même capacité de récolte.

### 2.1.1. FILTRES

Les filtres utilisés ont un diamètre de 47 mm et une porosité variant entre 0,4 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Ces filtres de petite surface nécessitent des pompes à faible débit ( $\sim 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour réduire le risque de déchirure. Trois types de membrane sont utilisés :

- des membranes en **Teflon®** pour les analyses de la composition chimique totale ;
- des membranes en **acétate de cellulose** pour les analyses de la composition chimique totale et les expériences de dissolution ;
- des membrane en **polycarbonate** pour les expériences de dissolution et les observations en microscopie électronique.

Les principales caractéristiques de ces trois types de membranes sont décrites dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 : Les membranes utilisées.**

	<b>Teflon®</b>	<b>acétate de cellulose</b>	<b>polycarbonate</b>
<b>Marque</b>	<i>Pall Corporation™</i>	<i>Sartorius™</i>	<i>Sartorius™</i>
<b>Modèle</b>	<i>Zefluor®</i>	CA membrane	<i>track-etch-membrane, 230</i>
<b>Composition</b>	PTFE avec support PTFE	acétate de cellulose	polycarbonate
<b>Porosité</b>	0,5 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,4 $\mu\text{m}$
<b>Avantages</b>	chimiquement résistantes	faciles à manipuler	bien adaptées à la microscopie
	faciles à manipuler		faciles à nettoyer
<b>Inconvénients</b>	non dégradables	difficiles à nettoyer	difficiles à manipuler

Les filtres en acétate de cellulose et les filtres en polycarbonate sont hydrophiles : ils sont nettoyés en les trempant dans une solution d'acide chlorhydrique *Merck™ Suprapur®* à 2 %, puis en les rinçant abondamment à l'eau ultra-pure. Les filtres en *Teflon®*, par contre, sont hydrophobes : ils sont nettoyés, montés sur des supports de filtration, en y faisant passer 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique *Merck™ Suprapur®* à 2 %, puis 200 mL d'eau ultra-pure. Tous les filtres sont séchés sous une hotte à flux laminaire et conservés dans des boîtes de Petri neuves. Les filtres utilisés lors des campagnes en mer BIOSOPE et KEOPS ont été nettoyés par Rémi LOSNO et Sylvain TRIQUET au LISA.

### 2.1.2. COLLECTEUR D'AÉROSOLS

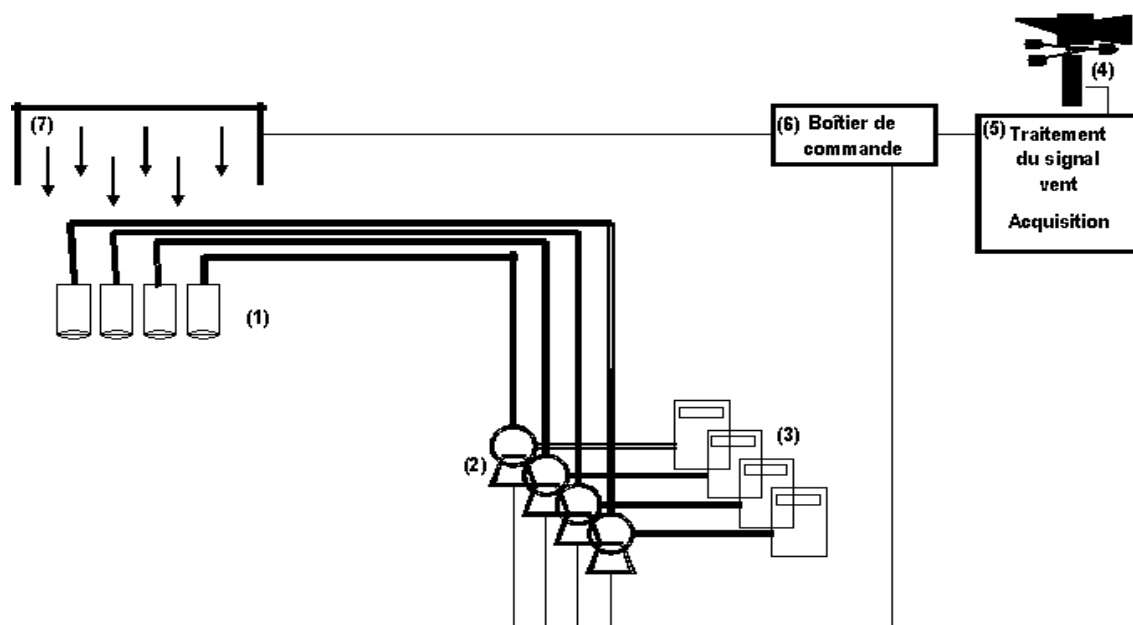
Un premier collecteur d'aérosols (voir annexe 1.1) a été conçu au LISA par Rémi LOSNO pour être embarqué lors des campagnes en mer BIOSOPE (octobre - décembre 2004) et KEOPS (janvier - février 2005). Il a été installé ensuite au site du Cap Ferrat (août 2005 - août 2006). Profitant de l'expérience acquise avec ce premier prototype, un deuxième collecteur (voir annexe 1.2) a été mis au point au LOV

par Francis LOUIS et Édouard LEYMARIE (logiciel de pilotage) ; il a été utilisé lors de la campagne en mer SAZ-SENSE (janvier - février 2007).

Pendant les campagnes en mer, le système de collecte a été installé à l'avant des navires pour minimiser les risques de contamination et les perturbations aérodynamiques, dus au navire. Néanmoins, deux contraintes supplémentaires se sont imposées, compte tenu des risques de rabattement vers l'avant du panache des fumées d'une part, des très faibles concentrations attendues en particules atmosphériques d'autre part :

- les aérosols n'ont dû être collectés que pendant les plages de temps où les vents ont soufflé dans une direction donnée et avec une vitesse minimale donnée : le système de collecte a donc été couplé à un dispositif permettant de mesurer la vitesse et la direction du vent, et de commander la mise en route du système en cas de bonnes conditions de vent ;
- lorsque ces conditions n'ont pas été assurées, les échantillons ont dû être protégés : ils ont été enveloppés d'un flux d'air propre pendant les temps d'arrêt du système de collecte ; ceci a permis de collecter des aérosols sur plusieurs plages de temps consécutives (permettant de cumuler un volume suffisant pour réaliser des mesures) en s'assurant de ne pas contaminer les échantillons.

Les deux systèmes de collecte diffèrent entre eux par l'agencement de leurs constituants et par le système d'asservissement aux paramètres du vent. Le schéma général, commun aux deux, est présenté



**Figure II.1** : Schéma général d'un collecteur d'aérosols. Les filtres sont logés dans les porte-filtres (1). Des pompes (2), reliées aux porte-filtres, aspirent les particules atmosphériques sur les filtres. Des compteurs volumétriques à gaz (3), reliés aux pompes, mesurent les volumes d'air prélevés. Un appareil, composé d'une girouette et d'un anémomètre (4), détermine la vitesse et la direction du vent. Le signal émis par cet appareil est traité instantanément (5). Un boîtier électronique (6), couplé au traitement des données du vent, commande la mise sous tension, selon les données, soit des pompes reliées aux porte-filtres, soit du système de protection des échantillons (7).

en figure II.1. La description détaillée du mode de fonctionnement des deux collecteurs est donnée en annexe 1.

### 2.1.3. MISE EN OEUVRE DES FILTRES

Les filtres nettoyés, séchés et conservés comme indiqué précédemment, sont disposés à l'aide de pinces sur les porte-filtres sous une hotte à flux laminaire dans une salle blanche ou dans un container de « chimie propre ». Les filtres ainsi montés sont emballés dans un sac plastique et amenés jusqu'au collecteur d'aérosols, où ils sont mis en place avec des gants. Une fois l'échantillonnage terminé, les porte-filtres sont sortis du collecteur, toujours avec des gants, et transférés immédiatement dans un sac plastique. Les filtres sont retirés des porte-filtres en salle blanche à l'aide de pinces, puis placés dans une boîte de Petri et conservés à température ambiante sous atmosphère sèche et à l'obscurité jusqu'à l'analyse.

## 2.2. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE TOTALE DES AÉROSOLS

L'analyse de la composition chimique totale des aérosols a été réalisée par deux méthodes. Ici, ces deux méthodes sont brièvement décrites ; de plus amples informations sur les paramètres analytiques qui ont été utilisés sont données en annexe 2.

### 2.2.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X

Les analyses de la composition chimique totale des échantillons d'aérosol ont été effectuées au LISA sur un spectromètre de fluorescence X *Phillips PW24004*. La spectroscopie de fluorescence X (SFX) est une technique multi-élémentaire, utilisée essentiellement pour l'analyse des roches. Son application à l'analyse des aérosols en couche mince [Losno et al., 1987] est une compétence reconnue du LISA. Ces analyses ne demandent aucune préparation des échantillons.

#### **Principe de l'analyse**

Le principe des mesures par spectroscopie de fluorescence X (SFX) consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement X incident. L'interaction entre un rayon X et un atome peut entraîner l'éjection d'un électron des couches internes : l'atome se trouve alors dans un état excité et il est susceptible d'émettre par transition électronique un photon lors de son retour à un état plus stable. Cette émission constitue la fluorescence, et l'énergie du photon est caractéristique de l'élément excité.

Ici, la SFX a été utilisée dans des conditions d'analyse en couche mince [Losno et al., 1987 ; de Chateaubourg, 1995], ce qui a permis de considérer l'absorption du rayonnement X par la matrice comme négligeable et le signal proportionnel à la quantité d'un élément donné. La diffusion des rayons X par les filtres a été considérée constante pour un même lot. Cette technique a permis d'atteindre des seuils de détection très bas.

### **Paramètres analytiques**

La calibration de l'appareil a été réalisée par l'analyse de filtres sur lesquels des volumes définis d'une solution standard ont été déposés. Ces filtres ont été séchés sur une plaque chauffante, puis analysés. La stabilité des mesures par SFX a été contrôlée par l'analyse systématique de trois perles calibrées. La valeur nulle (le « blanc ») a été déterminée en analysant au moins trois filtres vierges du même lot que les filtres des échantillons. Des analyses par SFX ont été effectuées sur deux types d'échantillon :

- les échantillons sur filtre en *Teflon*<sup>®</sup>, collectés lors des campagnes en mer dans l'hémisphère Sud : les concentrations en aérosol ont été extrêmement faibles ; seuls l'aluminium et certains éléments majeurs de la composition des sels marins (sodium, magnésium, soufre et calcium) ont pu être quantifiés par SFX ;
- les échantillons sur filtre en acétate de cellulose, collectés au Cap Ferrat : les concentrations en aérosol ont été nettement plus élevées et de nombreux éléments (aluminium, silicium, potassium, magnésium, phosphore, titane, fer et chrome) ont été quantifiés.

Entre ces deux types d'échantillon les paramètres analytiques diffèrent beaucoup (voir annexe 2).

#### **2.2.2. ANALYSE CHIMIQUE DES AÉROSOLS PAR ATTAQUE ACIDE ET MESURE PAR SPECTROSCOPIE ATOMIQUE**

L'attaque acide a été réalisée sur les filtres en *Teflon*<sup>®</sup>. Ce matériel est hydrophobe et la surface des filtres difficile à mouiller, ce qui a risqué de rendre l'attaque très partielle. Pour y remédier, une petite quantité de méthanol a été ajoutée au mélange d'attaque.

Le protocole de l'attaque acide est le suivant : chaque filtre est placé dans une bombe *Savillex*<sup>™</sup> en *Teflon*<sup>®</sup> de 100 mL, résistante aux fortes pressions. Le filtre est mouillé par 120 µL de méthanol (purifié par deux distillations successives dans un distillateur en quartz). 2 mL d'un mélange de 5 % d'eau et de 95 % d'acide nitrique concentré (*Romil-UpA*<sup>™</sup>) sont alors ajoutés. La bombe est fermée et placée dans une étuve à 120°C pendant une nuit. Elle est ensuite refroidie et ouverte sous aspiration. Le contenu est récupéré, en le mélangeant à trois reprises avec de petits volumes d'eau ultra-pure, et récolté dans un flacon en polypropylène de 60 mL. Pour surveiller les éventuelles pertes de masse et déterminer les volumes ajoutés, toutes les étapes ont été contrôlées par pesée.

Les mesures du fer dans les produits d'attaque ont été effectuées sur le spectromètre d'absorption atomique à four graphite *ATI/UNICAM 929 A.A.* sur le site du LISA à Créteil. Les analyses multi-élémentaires ont été réalisées sur le site du LISA à Jussieu avec une torche à plasma ICP-AES *Perkin-Elmer Optima 3000* avec nébuliseur ultrasonique. Les conditions opératoires, qui ont été celles qui sont communément utilisées pour ce type d'analyse, sont décrites en annexe 2.



### 2.3. OBSERVATION DES AÉROSOLS AU MICROSCOPE

L'observation microscopique des filtres d'aérosol a été effectuée au LISA sur un microscope électronique en transmission (MET) *JEOL 100 CXII*, couplé à un micro-analyseur par spectrométrie de dispersion des énergies des rayons X *PGT®*. Ce type d'observation permet de mieux connaître la nature des particules atmosphériques, en l'occurrence la nature des particules susceptibles de transporter du fer à la surface de l'océan ouvert.

Pour l'observation des filtres en polycarbonate, le protocole de préparation des échantillons a été proche de celui proposé par *Gaudichet et al. [1986]*. Un quart de filtre est découpé avec un scalpel en inox, propre et neuf. Ce morceau de filtre est recouvert d'une couche de graphite dans un évaporateur sous vide *JEOL JEE 100*. Il est ensuite transféré sur une grille de microscopie électronique en cuivre (diamètre 3,05 mm ; 200 mailles ; 6400  $\mu\text{m}^2$ /maille).

Les conditions d'observation sont les suivantes:

- tension d'accélération : 100 kV
- angle de *tilt* avec le détecteur : 35°
- diamètre du faisceau : 0,3  $\mu\text{m}$
- temps d'accumulation : entre 60 et 200 secondes.

Sur chaque grille, 15 mailles ont été observées. Les particules ont été identifiées, comptées et analysées manuellement. Les abondances et les distributions par classe de taille ont été évaluées pour l'ensemble des particules d'une part, pour les particules contenant du fer d'autre part.

## 3. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DE L'EAU DE MER

### 3.1. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU DE MER

L'eau a été collectée dans les couches superficielles de l'océan, comprises entre 0 et 40 m. Les prélèvements ont été effectués à l'aide du système suivant.

Une pompe à soufflet en *Teflon®* (*ASTI*), actionnée par de l'air comprimé, a été reliée à un tuyau *Nalgene™* en polyéthylène tressé, lesté à son extrémité de prélèvement par un épais barreau en *Teflon®*. L'extrémité lestée a été immergée dans la mer et maintenue éloignée de la coque du bateau à l'aide d'un bras mécanique. Le tuyau a été descendu manuellement aux profondeurs souhaitées. Aucun câble métallique n'a été utilisé. L'évacuation de l'eau du bateau a été coupée du côté du prélèvement.

Lorsque le tuyau a dû être immergé à plus de 20 m, un deuxième lest a été fixé à 15 m pour maintenir le tuyau vertical. L'eau pompée a été directement collectée dans un container de chimie propre (campagnes BIOSOPE et KEOPS) ou sous un flux d'air propre (campagnes au site DYFAMED). Pour



**Figure II.2** : Images de prélèvements d'eau de mer à bord du Théthys II : à gauche en haut, cartouche de filtration sur pompe ; à gauche en bas, lest en Teflon ; à droite, tuyau immergé dans l'eau.

obtenir de l'eau filtrée, une cartouche de filtration en acétate de cellulose *Sartorius™ Sartobran P* 0,20  $\mu\text{m}$  a été placée à la sortie de la pompe. Avant d'effectuer les prélèvements, le système a été rincé pendant 30 minutes, la cartouche de filtration pendant 5 minutes. Une illustration du système de prélèvement est donnée en figure II.2.

### 3.2. ANALYSES DU FER DISSOUS

Pour mesurer la concentration de fer dissous  $[D\text{Fe}]$ , les échantillons d'eau de mer filtrée ont été conservés - dès leur prélèvement - à 4°C, à l'obscurité, dans des flacons *Nalgene™* en polyéthylène basse densité de 60 mL. Ces échantillons ont été acidifiés à pH 2 avec 60  $\mu\text{L}$  de HCl *Merck™ Ultrapur®* quelques jours avant l'analyse.

Les mesures de  $[D\text{Fe}]$  dans l'eau de mer ont été effectuées par une méthode d'analyse en injection de flux (*Flow Injection Analysis - FIA*) avec détection par chimiluminescence selon la méthode décrite par *Obata et al. [1993]*. La pré-concentration a été réalisée sur une résine de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) synthétisée au LEMAR selon *Diersen et al. [2001]*. Cette méthode a été optimisée par *Bonnet [2005]* et mise en oeuvre à plusieurs reprises [*e.g. Bonnet et Guieu, 2004*].

### 3.2.1. PRINCIPE DE L'ANALYSE

La détection par chimiluminescence est basée sur la réaction d'oxydation du luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) par du peroxyde d'hydrogène en milieu basique. Cette réaction produit un intermédiaire dans un état excité qui émet un photon lors de son retour à un état d'énergie inférieur. Cette émission de photons est détectée par un photo-multiplicateur. La réaction est catalysée par la présence de fer. Afin d'augmenter les limites de détection, le fer est pré-concentré avant analyse. Cette pré-concentration est basée sur l'aptitude de la résine 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) de se lier au fer dissous à des pH > 4 - 5, et de le libérer à des pH inférieurs.

La méthode par injection de flux permet de minimiser les risques de contamination et d'augmenter la reproductibilité de la mesure. Chaque réactif est injecté en flux continu, et se mélange aux autres réactifs au fur et à mesure de sa progression dans le circuit jusqu'au photomultiplicateur, qui détecte le nombre de photons émis par le flux. Avant l'analyse, l'échantillon est amené à pH 5 par ajout d'ammoniac et d'une solution d'acétate d'ammonium. Le fer de l'échantillon est alors pré-concentré sur la colonne 8-HQ pendant un temps déterminé, puis la colonne est éluée avec une solution acide qui entraîne le fer pré-concentré dans le flux des réactifs. L'augmentation de la quantité de photons émis est alors détectée par le photo-multiplicateur. C'est l'intégration par rapport au temps de cette augmentation qui constitue le signal. Ce signal est proportionnel à la quantité de fer pré-concentré.

### 3.2.2. PARAMÈTRES ANALYTIQUES

L'analyse de l'eau de mer par cette méthode est sujette à de sérieux effets de matrice, d'où l'importance d'une calibration dans l'eau de mer. Pour chaque série d'analyses une droite de calibration est établie : une solution standard de fer (III) est ajoutée à une eau de mer, pauvre en fer, pour créer quatre points de référence compris entre 0 nM et 1,5 nM. Le coefficient de régression d'une droite de calibration est considéré acceptable, s'il est supérieur à 0,98. On admet que la valeur nulle (le « blanc ») est la somme du blanc des réactifs et du blanc de l'appareil [Bonnet, 2005]. Cette valeur est déterminée pour chaque série d'analyses. Les valeurs du blanc sont comprises entre 40 pM et 60 pM de fer sur l'ensemble des séries réalisées. La concentration en fer d'un échantillon est le quotient du signal par rapport à la pente de calibration après soustraction de la valeur du blanc.

Afin de contrôler la précision des analyses, deux types de standard sont utilisés :

- à chaque série d'analyses est inclus un standard interne au laboratoire ; ce standard est issu d'une bouteille d'eau de mer filtrée prélevée lors de la campagne BIOSOPE ;
- depuis 2005, deux standards représentatifs de l'océan ouvert sont mis à la disposition de la communauté internationale par l'Université de Californie, Santa Cruz, à la suite du programme international d'inter-calibration SAFE [Johnson et al., 2007] ; ces standards sont analysés à plusieurs reprises ; les résultats sont reportés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 : Résultats de l'analyse du fer dissous exprimés en nM dans les standards SAFE.**

Nom	Cible	Mars 2006	Décembre 2006	Mai 2007	Juin 2007
SAFE-S1-330	0,097±0,043	0,103±0,008	0,099±0,006	0,095±0,005	-
SAFE-D2-333	0,91±0,17	0,93±0,02	0,87±0,02	0,83±0,02	0,87±0,02

### 3.3. ANALYSE DES LIGANDS SPÉCIFIQUES DU FER DANS L'EAU DE MER

La détermination de la spéciation organique d'un élément métallique en solution aqueuse par compétition a été décrite par *Ruzic [1982]* et *Van den Berg [1982]* ; son application au fer dans l'eau de mer par voltampérométrie avec le 1-nitroso-2-naphtol comme ligand de compétition a été décrite par *Gledhill et Van den Berg [1994]*, et avec la salicyladoxime comme ligand de compétition par *Rue et Bruland [1995]*. D'autres ligands ont été utilisés par la suite : le 2-(2-thiazolyazo)-p-crésol (TAC) par *Croot et Johanson [2000]* et la dihydroxynaphtalène par *Van den Berg [2006]*. Toutes ces méthodes sont basées sur le même principe.

Ici, l'analyse dans l'eau de mer des ligands spécifiques du fer dissous a été effectuée par voltampérométrie en redissolution cathodique par compétition avec le ligand TAC à partir du protocole de *Croot et Johanson [2000]*.

La mesure dans l'eau de mer des ligands spécifiques du fer ne constitue pas, à ce jour, une analyse de routine. Cette technique de mesure indirecte, bien que largement documentée, reste encore sujet à discussion [*Batley, 2005 ; Town et van Leeuwen, 2005a ; Hunter, 2005 ; Van den Berg, 2005 ; Town et van Leeuwen, 2005b*] ; néanmoins on peut raisonnablement admettre qu'elle fournit des informations intéressantes, bien qu'en partie biaisées<sup>4</sup>, sur la spéciation organique du fer dans l'eau de mer. Pour cette raison, cette méthode a été utilisée et une description en est donnée ci-après.

#### 3.3.1. ÉCHANTILLONNAGE

Les échantillons d'eau de mer filtrée, prélevés pour l'analyse des ligands spécifiques du fer, sont conservés dans des bouteilles propres en polyéthylène basse densité sous forme congelée à -20°C jusqu'à leur analyse. S'il est admis que la congélation est un mode de conservation efficace pour les ligands du fer [*Rue et Bruland, 1995*], une étude récente sur les porphyrines montre qu'elle peut affecter leur concentration [*Vong et al., 2007*]. Par ailleurs, une attention particulière doit être portée sur le rinçage préalable des flacons pour éliminer toute trace d'acide.

4 La mesure est dépendante de la fenêtre de détection du ligand de compétition utilisé.

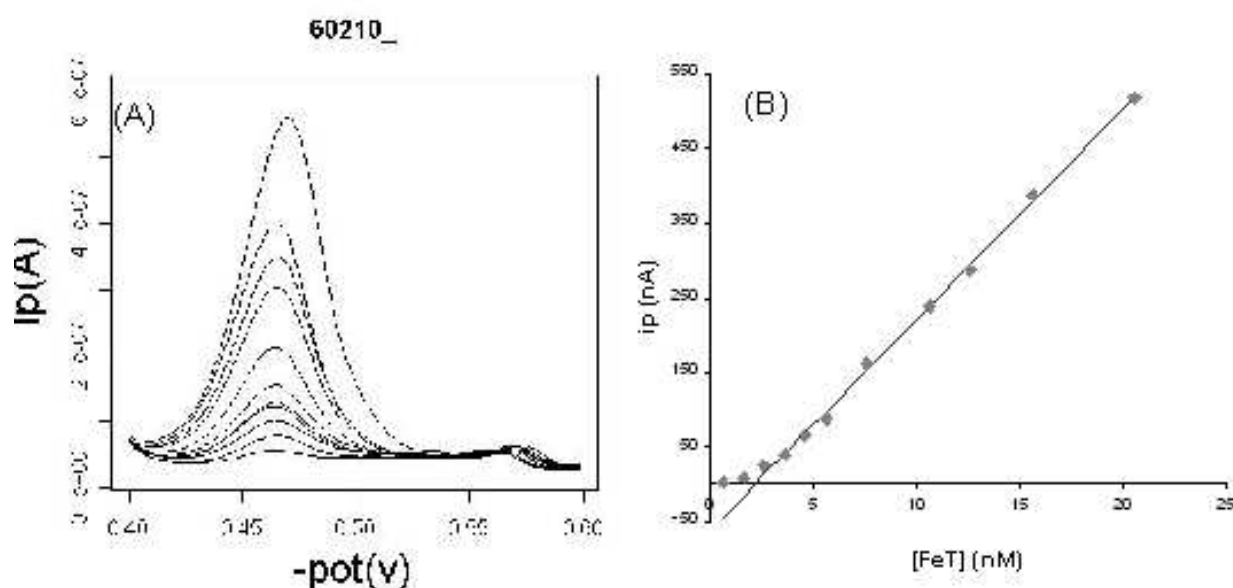
### 3.3.2. PRINCIPE DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE EN REDISSOLUTION CATHODIQUE

La voltampérométrie est basée sur les différences d'intensité entre une électrode de travail et une électrode de référence, dues à des réactions d'oxydoréduction induites par des variations de potentiel. Une électrode auxiliaire sert à fermer le circuit ; aucun courant ne doit passer par l'électrode de référence. La technique de redissolution consiste à concentrer l'espèce à doser sur l'électrode de référence durant un temps donné, à un potentiel constant, et dans des conditions de température et d'agitation constantes. Une fois la concentration terminée, un balayage de potentiel est appliqué pour réduire les complexes absorbés à la surface de l'électrode de travail (redissolution cathodique). L'intensité de réduction, enregistrée lors de ce balayage, est proportionnelle à la quantité de complexes en solution.

### 3.3.3. PRINCIPE DU DOSAGE PAR COMPÉTITION DES LIGANDS SPÉCIFIQUES DU FER

Le dosage par voltampérométrie des ligands spécifiques du fer dans un échantillon d'eau de mer consiste à réaliser, en présence de différentes concentrations de fer, un dosage de la capacité complexante du ligand artificiel (ici le TAC) en compétition avec les ligands naturels présents dans l'échantillon.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre ligands naturels et ligand artificiel est un point qui prête à discussion [Town et van Leeuwen, 2005], mais des études de cinétique de la formation des complexes semblent indiquer que l'équilibre est effectivement atteint au bout de quelques heures [Witter et al., 2000].



**Figure II.3 :** (A) Ensemble des voltampérogrammes correspondant aux ajouts successifs de fer dans l'échantillon DYF-fev06-10m ; (B) courbe  $i_p = f ([\text{FeT}])$  correspondante.

Une quantité définie de TAC est ajoutée à l'échantillon (ainsi qu'une solution tampon pour stabiliser le pH) ; après plusieurs heures d'attente, permettant d'atteindre l'équilibre de compétition entre les ligands naturels et le ligand artificiel, le mélange est réparti dans 12 cellules de voltampérométrie. Un volume croissant d'une solution standard de fer est ajouté dans chaque cellule. A nouveau, plusieurs heures sont nécessaires pour que les équilibres de compétition s'installent.

L'intensité du pic  $i_p$  <sup>(5)</sup>, déterminée par voltampérométrie, est proportionnelle à la concentration du complexe  $\text{Fe}(\text{TAC})_2$ . Pour chaque aliquote la concentration en fer total  $[\text{Fe}_T]$  est connue : c'est la somme de la concentration initiale en fer dans l'échantillon (déterminée par FIA) et de la concentration en fer ajouté. Une courbe de l'intensité  $I_p$  en fonction de  $[\text{Fe}_T]$  peut donc être tracée. Un exemple des pics successifs obtenus pour une série d'analyses sur un échantillon d'eau de mer, ainsi que la courbe  $i_p = f([\text{Fe}_T])$  correspondante, sont fournis dans la figure II.3.

La courbe de la figure II.3-B illustre le processus mis en oeuvre lors du titrage de la capacité complexante de l'échantillon. Lorsque la concentration de fer ajouté augmente, la concentration de  $\text{Fe}(\text{TAC})_2$ , qui est proportionnelle à  $i_p$ , correspond au résultat de la compétition entre ligands naturels et TAC, jusqu'à saturation des ligands naturels. Au-delà du point de saturation, la concentration en  $\text{Fe}(\text{TAC})_2$  augmente linéairement avec la concentration du fer ajouté.

On considère le cas idéal où une seule espèce de ligand (L) est présente et forme un complexe ( $\text{FeL}$ ) de type 1:1. Dans ce cas, la réaction d'équilibre en solution entre le ligand L et le fer sous forme inorganique  $\text{Fe}'$  peut s'écrire :



et une constante d'équilibre  $K'_{\text{FeL}}$  peut être définie :

$$K'_{\text{FeL}} = \frac{[\text{FeL}]}{[\text{Fe}'][\text{L}']} \quad (2)$$

Pour les différentes espèces du fer dissous dans l'eau de mer, l'équation de conservation de masse peut s'écrire :

$$[\text{Fe}_T] = [\text{Fe}'] + [\text{FeL}] \quad (3)$$

et pour les différentes espèces de ligands dissous dans l'eau de mer, l'équation de conservation de masse peut s'écrire :

$$[\text{L}_T] = [\text{L}'] + [\text{FeL}] \quad (4)$$

avec	$[\text{Fe}_T]$	: concentration totale de fer dissous
	$[\text{Fe}']$	: concentration de toutes les formes inorganiques de fer en solution
	$[\text{FeL}]$	: concentration de fer lié organiquement aux ligands naturels L
	$[\text{L}']$	: concentration des formes libres de ligands naturels L
	$[\text{L}_T]$	: concentration totale de ligands naturels L

5  $i_p$  = valeur du sommet du pic - valeur du bruit de fond

En combinant les équations (2) et (4), l'équation suivante, appelée linéarisation de Van den Berg / Ruzic, est obtenue :

$$\frac{[Fe']}{[FeL]} = \frac{1}{(K' L_T)} + \frac{[Fe']}{L_T} \quad (5)$$

Si on ajoute un ligand de compétition, dans notre cas le TAC, la loi d'équilibre de masse pour les espèces du fer en solution s'écrit alors de la manière suivante:

$$[Fe_T] = [Fe'] + [FeL] + [Fe(TAC)_2] \quad (6)$$

avec  $[Fe(TAC)_2]$  : fer en solution complexé par le TAC

On définit  $\alpha Fe'(TAC)_2$  comme étant:

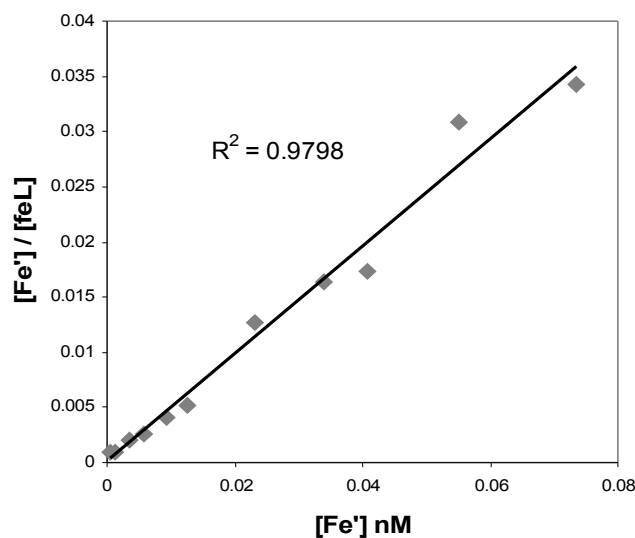
$$\alpha [Fe'(TAC)_2] = \frac{[Fe'(TAC)_2]}{[Fe']} \quad (7)$$

On mesure en voltampérométrie une intensité  $i_p$  proportionnelle à  $[Fe(TAC)_2]$ .

Le facteur entre les deux paramètres correspond à la sensibilité  $S$  de la mesure électrochimique, définie comme suit :

$$S = \frac{i_p}{[Fe'(TAC)_2]} \quad (8)$$

qui correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe  $i_p = f([Fe_T])$ , illustrée en figure II.3-B.



**Figure II.4** : Exemple de linéarisation de Van den Berg / Ruzic pour l'échantillon DYF-fev06-10m.

En combinant (7) et (8), on obtient :

$$[Fe'] = \frac{i_p}{S * \alpha [Fe(TAC)_2]} \quad (9)$$

et en combinant (9) et (6) :

$$[FeL] = [Fe_T] - \frac{i_p}{S * \alpha [Fe(TAC)_2]} - \frac{i_p}{S} \quad (10)$$

Il est donc possible de construire à partir de  $i_p$  et  $S$  (déterminée par voltampérométrie), de  $\alpha Fe'(TAC)_2$  issu de la littérature [Croot et Johanson, 2000], et de  $[Fe_T]$  (somme du fer ajouté et du fer initialement présent dans l'échantillon), une courbe  $\frac{[Fe']}{[FeL]} = f([Fe'])$  dont la pente est égale à  $L_T^{-1}$  et l'ordonnée à l'origine à  $(K'_{FeL} \cdot L_T)^{-1}$ . Pour le cas illustré en figure II.3, cette construction est donnée en figure II.4.

### 3.3.4. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES

#### **Préparation des réactifs**

Une solution 0,02 mM de TAC (*Sigma-Aldrich*<sup>TM</sup>) est préparée dans du méthanol purifié dans un distillateur en quartz. Cette solution est conservée à 4 °C et changée toutes les semaines. Un tampon borate (pH = 8,05) est préparé avec une solution 1 M d'acide borique (*Merck*<sup>TM</sup>) et une solution 0,3 M d'ammoniac (*Merck*<sup>TM</sup>). La solution tampon est purifiée en la laissant réagir pendant 12 heures avec une solution 20 µM de TAC, puis en la passant à travers une colonne *Sep-Pack*<sup>®</sup> (*Millipore*<sup>TM</sup>), activée au méthanol, pour éliminer les complexes  $Fe(TAC)_2$  formés. Une solution standard 1 µM de fer est préparée par deux dilutions successives d'une solution standard à 1 g·L<sup>-1</sup> (*Merck*<sup>TM</sup>), puis acidifiée à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique.

#### **Protocole des mesures**

Les échantillons d'eau de mer sont décongelés la nuit précédant les analyses. 100 µL de solution TAC et 1 mL de tampon borate sont ajoutés à 200 mL d'eau de mer (TAC, concentration finale : 10 µM). Le pH est immédiatement contrôlé (pH 8,02 - 8,07). Après 8 heures d'attente, la solution est divisée en 12 aliquotes de 15 mL. Une quantité croissante de la solution standard 1 µM de fer est ajoutée aux aliquotes pour obtenir une série avec les concentrations finales de 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ; 6,5 ; 10,0 ; et 15,0 nM. Après 10 heures d'attente, les aliquotes sont analysés par voltampérométrie de redissolution cathodique avec un voltampéromètre *PAR*<sup>TM</sup>, *Electrochemical Trace Analyser, Model 394*, couplé à une cellule *Model 303A SMDE*. L'électrode de travail est une "large" goutte de mercure statique, l'électrode de référence une électrode au chlorure d'argent { Ag | AgCl | Cl<sup>-</sup> (KCl 1 M)}, et la contre-électrode un fil de platine. Les conditions opératoires sont décrites dans le tableau II.3.



**Tableau II.3 : Conditions opératoires des analyses en voltampérométrie par redissolution cathodique.**

Temps de purge (avec N <sub>2</sub> )	240 s
Potentiel de dépôt	-0.4 V
Temps de dépôt	600 s
Potentiel initial	-0.4 V
Potentiel final	-0.9 V
Pas de potentiel	2 mV
Modulation d'amplitude	50 mV

**Reproductibilité des mesures**

Le « blanc » des réactifs a été évalué dans de l'eau de mer pauvre en fer (< 0.1 nM), irradiée aux UV, après addition des quantités d'usage des réactifs, puis de leur double. Aucune différence significative n'a été mesurée entre les deux additions. Le blanc des réactifs a donc été considéré comme non significatif.

La reproductibilité a été estimée en mesurant onze aliquotes d'un même échantillon<sup>6</sup>. Les résultats ont été les suivants :

- reproductibilité = 8.1 % (n = 11) ;
- « limite de détection » ( $3\sigma$ ) = 120 pM (n = 11).

La reproductibilité des mesures des ligands du fer a été estimée en analysant, à des dates différentes, la même eau de mer. Les résultats sont donnés dans le tableau II.4 ; le coefficient de variation (CV) donne une estimation de la reproductibilité des mesures.

**Tableau II.4 : Reproductibilité des analyses de ligands du fer à quatre dates différentes.**

	07/06/12	07/06/21	07/06/23	07/06/28	Moyenne	ET	CV (%)
[L]	1.86	1.92	1.53	2.01	1.83	0.21	11.4
pK <sub>Fe'L</sub>	10.6	10.7	10.9	10.7	10.7	0.2	1.9

**3.4. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)****3.4.1. ÉCHANTILLONNAGE**

Contrairement aux échantillons destinés aux autres analyses, les échantillons d'eau de mer réservés aux analyses du COD ont été collectés dans des flacons en verre. Ces flacons ont d'abord été soigneusement lavés pour éliminer toute trace de matière organique : ils ont été trempés dans une solution d'acide

<sup>6</sup> Échantillon **DYF-Oct06-20m**.

chlorhydrique dilué (1 %) pendant une semaine, puis rincés abondamment à l'eau ultra-pure, et enfin séchés sous un flux d'air filtré. Peu avant leur utilisation, ils ont été chauffés dans un four à 500 °C pendant 4 heures pour éliminer toute trace résiduelle de carbone organique, puis emballés sous une double couche de feuilles d'aluminium.

Les échantillons ont été systématiquement collectés en triple exemplaire et filtrés<sup>7</sup>. Ils ont été immédiatement acidifiés à pH < 2 avec une solution d'acide phosphorique à 85 %, puis conservés à 4 °C à l'obscurité. L'analyse a toujours été réalisée dans la semaine qui a suivi la collecte.

### 3.4.2. PRINCIPE DE L'ANALYSE

Dans un échantillon d'eau filtrée, le carbone total dissous représente la somme du carbone inorganique dissous et du carbone organique dissous. Pour s'affranchir du carbone inorganique dissous, on fait barboter un courant d'air pur dans l'échantillon acidifié. Le flux d'air entraîne le CO<sub>2</sub> qui résulte du déplacement de l'équilibre des carbonates par l'acidification de l'échantillon.

Une fraction de l'échantillon est alors injectée dans un tube à combustion chauffé à 680 °C en présence d'un catalyseur d'oxydation. La matière organique dissoute est oxydée en CO<sub>2</sub>. Un flux de gaz vecteur traverse le tube de combustion et entraîne les produits de l'oxydation. Après purification, la quantité de CO<sub>2</sub> produite est déterminée par spectroscopie d'absorption non-dispersive dans l'infrarouge.

### 3.4.3. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET PARAMÈTRES ANALYTIQUES

L'analyse du COD constitue un paramètre, couramment utilisé, de l'eau de mer. Un protocole standard a été défini lors du programme JGOFS [*JGOFS - report n°19*]. La valeur du COD est exprimée en  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'équivalent carbone ( $\mu\text{M-C}$ ).

Les analyses ont été réalisées sur l'appareil de l'équipe Écologie Microbienne et Biogéochimie du LOV, un *Shimadzu TOC-VCPH Total Carbon Analyzer* couplé à un passeur d'échantillons automatique *Shimadzu ASI-V*. Au moins deux des trois exemplaires de chaque échantillon ont été systématiquement analysés.

Pour chaque série d'analyses une courbe de calibration a été établie avec quatre solutions de concentration connue, comprise entre 0  $\mu\text{M-C}$  et 200  $\mu\text{M-C}$ . Les solutions de calibration ont été préparées à l'aide d'une solution mère de biphtalate de potassium et d'eau ultra-pure acidifiée à pH < 2 avec une solution d'acide phosphorique à 85 %. Les droites de calibration ont été considérées acceptables si le coefficient de régression linéaire a été supérieur à 0,99.

La valeur nulle (le « blanc ») est déterminée en utilisant deux solutions standard externes certifiées, fournies par *Hansel Laboratory, Bermuda Biological Station* :

---

7 Pour filtrer l'eau de mer, des cartouches de filtration en acétate de cellulose ont été utilisées. Ces cartouches ne contaminent pas les échantillons, si elles ont été abondamment rincées au préalable à l'eau de mer. Ceci a été vérifié après avoir pompé, à travers une cartouche, de l'eau ultra-pure.

- LCW (*Low Carbon Water*) avec une valeur nominale de 2  $\mu\text{M-C}$  ;
- DSW (*Deep Sea Water*) avec une valeur nominale de 44,5  $\mu\text{M-C}$ .

Au cours des différentes séries d'analyse, les « blancs » se sont situés dans l'intervalle 8 - 12  $\mu\text{M-C}$ . Ces valeurs ont été systématiquement soustraites des valeurs mesurées.

### **III. ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTÉRISATION DES ZONES D'ÉTUDE**

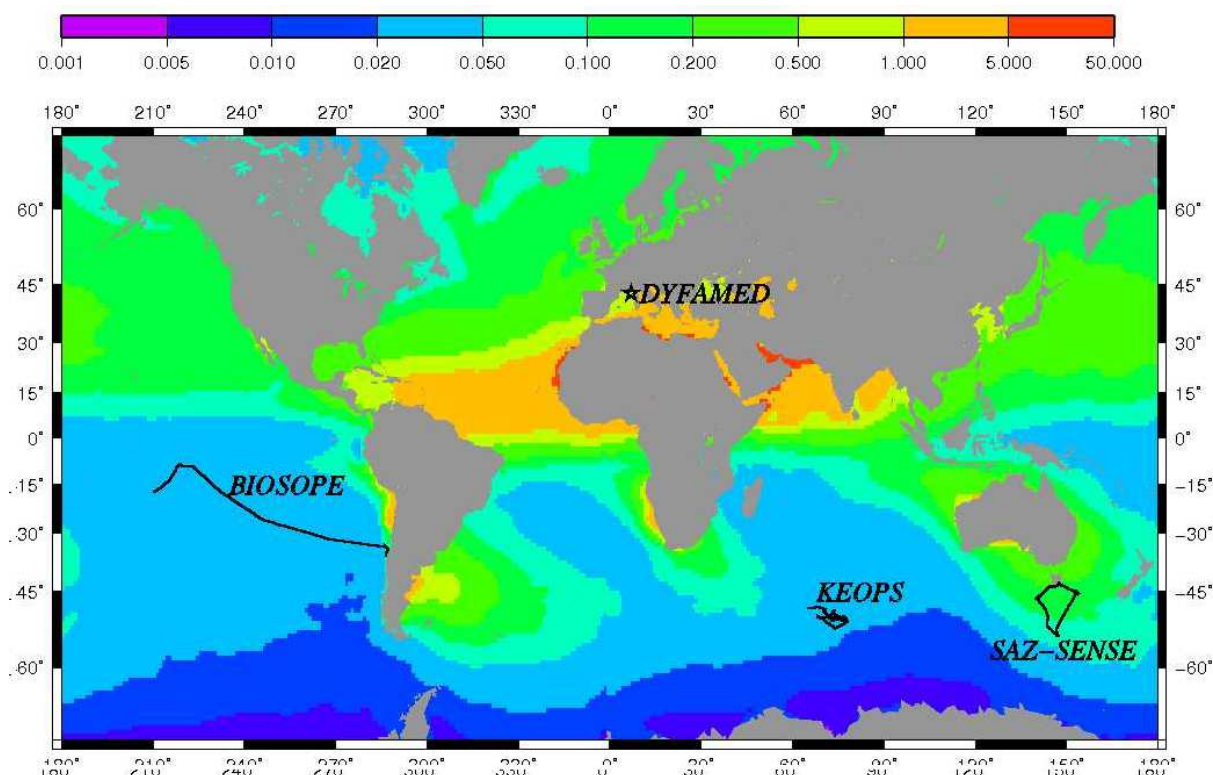
Après la présentation au chapitre II de l'ensemble des méthodes analytiques mises en oeuvre, le chapitre III rassemblera toutes les informations concernant l'échantillonnage réalisé dans chacune des zones d'étude. Diverses informations issues de la littérature ont permis de caractériser l'origine, le transport et le dépôt de poussières sur les zones échantillonnées. Ces informations ont été complétées par une étude systématique de produits d'observations par télédétection et de prévisions fournies par un modèle de transport atmosphérique. Ces informations sont indispensables à l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres IV et V.

Le présent travail est le résultat d'investigations lors de trois grandes campagnes en mer dans les océans de l'hémisphère Sud, et d'un suivi sur une année (août 2005 - décembre 2006) au site DYFAMED en Méditerranée. L'estimation de dépôt de poussières minérales présentée sur la figure III.1, bien que largement discutée dans ce travail, permet de mettre en évidence que les zones échantillonnées sont très contrastées du point de vue de l'apport atmosphérique de poussières minérales. Ceci est également vrai en ce qui concerne les particules d'origine anthropique.

Ce chapitre décrit :

- le contexte scientifique dans lequel les échantillonnages ont été effectués ;
- les paramètres géochimiques et géophysiques qui caractérisent les zones d'étude ;
- le choix des échantillons qui seront exploités dans les chapitres qui suivent.

La première partie est consacrée au site DYFAMED (site d'étude marin et atmosphérique), situé en Méditerranée Nord Occidentale. Les deux sites (marin et atmosphérique), proches à la fois de la plus grande source de poussières minérales, le Sahara, et de grands pôles industriels, sont soumis à d'importants apports atmosphériques d'origine anthropique et désertique. Après une brève présentation des sites, l'échantillonnage des aérosols et de l'eau de mer sera présenté. Les conditions du transport des poussières atmosphériques au dessus de la Méditerranée seront ensuite décrites. Enfin les variations saisonnières dans l'océan de surface au site marin DYFAMED seront présentées en utilisant (en particulier) des données acquises lors de sorties en mer réalisées dans le cadre de ce travail.



**Figure III.1** : Carte du dépôt atmosphérique de poussières minérales exprimé en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  à la surface des océans (données issues d'un composite de modèles globaux [Mahowald et al., 2005]), avec indication des zones d'où sont issus les échantillons qui sont à la base du présent travail.

La deuxième partie est consacrée aux sites dans les zones océaniques hauturières de l'hémisphère Sud. Le dépôt atmosphérique est nettement plus faible dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord en raison du nombre réduit de sources continentales (naturelles et anthropiques). Cependant, les trois sites étudiés ici sont soumis à des conditions de dépôt atmosphérique assez contrastées les uns par rapport aux autres (Figure III.1). Les conditions d'échantillonnage seront décrites et, pour mieux situer le présent travail, les objectifs pluridisciplinaires de chacune de ces vastes campagnes océanographiques seront brièvement retracés. Ces sites n'ont pas pu faire l'objet d'un suivi saisonnier en raison de leur éloignement géographique, mais l'étude d'images satellites et de simulations des modèles de transport a permis d'estimer les spécificités et la variabilité du transport atmosphérique pour chacune des zones.

## 1. SUIVI TEMPOREL AU SITE DYFAMED

Le suivi temporel en Méditerranée a été réalisé dans le cadre des sorties mensuelles du service d'observation DYFAMED (SODYF, Encadré III.1), hébergé au LOV. Ce service réalise des observations, atmosphériques et océaniques, en Méditerranée Nord Occidentale. Les sorties mensuelles sur le N.O. *Théthys II* ont constitué une opportunité pour des études de variations temporelles de paramètres biogéochimiques complémentaires de ceux inscrits dans le programme du SODYF.

**Encadré III.1 : Le service d'observation DYFAMED (SODYF).**

*Le programme Dynamique des Flux Atmosphériques en Méditerranée (DYFAMED) a été initié dans le cadre du programme JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) au début des années 1990. Le service d'observation DYFAMED a la charge de constituer des séries temporelles de paramètres de base, hydrologiques et biogéochimiques, pour mieux comprendre les variations des processus liés au cycle du carbone et, plus généralement, la réponse de l'océan aux changements climatiques. Des données mensuelles systématiques ont ainsi été acquises depuis 1991.*

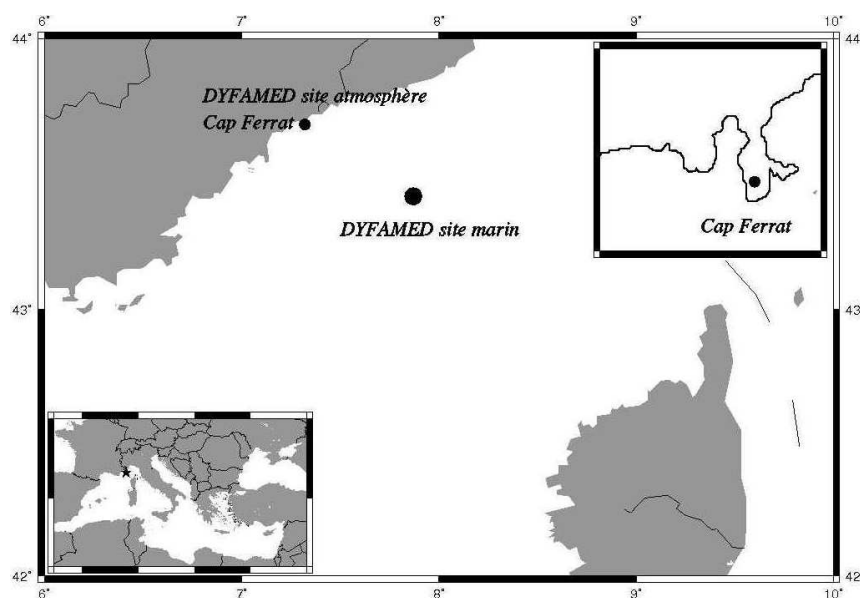
*Les séries temporelles DYFAMED sont établies sur le modèle des séries, largement reconnues sur le plan international, des services d'observation BATS (Bermuda Atlantic Time Series) et HOT (Hawaiï Ocean Time Series).*

Site Web: <http://www.obs-vlfr.fr/sodyf/>

**1.1. PRÉSENTATION DES SITES**

Le site marin DYFAMED est visité tous les mois à bord du N.O. *Thethys II* dans le cadre de campagnes océanographiques. Le site est localisé sur des fonds marins de 2350 m, dans la zone centrale de la mer Ligure, à 55 km de Nice, sur la radiale Nice - Calvi (position : 43°25'N, 07°52'E ; Figure III.2). La zone présente la particularité d'être isolée des apports côtiers par le courant Ligure [Bethoux et Prieur, 1983] et peut donc être considérée, pour de nombreux aspects, comme un site hauturier [Marty et al., 2002] soumis essentiellement à des apports atmosphériques.

Le site DYFAMED d'observations atmosphériques est situé sur une légère avancée de la péninsule du Cap Ferrat (43°41'N, 7°19'30"E, 130 m, Figure III.2). Il est représentatif des dépôts atmosphériques en Méditerranée [Guerzoni et al., 1999 ; Migon et al., 2002].



**Figure III.2 :** Carte indiquant la position des sites du SODYF.

## 1.2. ÉCHANTILLONNAGE

### 1.2.1. ÉCHANTILLONNAGE DES AÉROSOLS

Le collecteur d'aérosols mis au point au LISA (chapitre II) a été déployé pendant une année entière (août 2005 – août 2006) sur le site du Cap Ferrat. Fixé sur un mat réservé à cet effet, il a été placé à 2,5 m du sol, constitué d'une dalle de béton (Figure III.3). Pour chaque échantillonnage trois filtres ont été mis en parallèle : deux en acétate de cellulose et un en polycarbonate.

Les filtres ont été retirés après 7 à 15 jours de prélèvement. Trois plages de vent ont été définies pour l'échantillonnage :

- une plage, appelée « Mer », avec un asservissement du fonctionnement des pompes aux directions de vent local comprises entre 120° et 240° ;
- une plage, appelée « Terre », avec un asservissement du fonctionnement des pompes aux directions de vent local comprises entre 300° et 60° ;
- une plage, appelée « Total », où l'asservissement aux mesures du vent n'a pas été utilisé ; les aérosols ont été collectés indépendamment de la direction du vent.

Au cours de l'année de prélèvement, des échantillons « blancs » ont été constitués régulièrement en récoltant trois filtres placés dans le collecteur pendant 7 à 15 jours au Cap Ferrat, dans des conditions identiques aux autres échantillons, mais avec le collecteur bloqué en mode « protection ».

Un tableau présentant l'ensemble des échantillons collectés sur le site du Cap Ferrat entre août 2005 et août 2006 est donné en annexe 3. Sur cet ensemble, 8 échantillons et 2 « blancs » ont fait l'objet des expériences présentées par la suite. Ils ont été sélectionnés pour représenter une gamme d'aérosols contrastés, aussi bien en ce qui concerne la période de l'année, le secteur de vent et les conditions météorologiques. Le sous-ensemble des échantillons sélectionnés est présenté dans le tableau III.1.



**Figure III.3** : Le collecteur d'aérosols au site du Cap Ferrat.

**Tableau III.1 : Description des conditions d'échantillonnage pour l'ensemble des échantillons d'aérosol collectés au Cap Ferrat et sélectionnés pour la suite de cette étude.**

Échantillon	Début		Fin		Secteur	Volume (en m <sup>3</sup> )		
	Date	Heure	Date	Heure		Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3
CF28/10/05	28/10/2005	14:50	08/11/2005	14:45	Mer	5,02	6,443	1,701
CF22/11/05	22/11/2005	11:15	05/12/2005	14:55	Mer	55,86	68,533	16,602
CF13/12/05	13/12/2005	15:40	16/12/2005	13:45	Total	44,969	64,513	16,667
CF03/01/06	03/01/2006	14:40	06/01/2006	11:30	Blanc	0	0	0
CF07/02/06	07/02/2006	14:40	09/02/2006	14:40	Total	36,889	43,554	10,469
CF21/03/06	21/03/2006	14:50	24/03/2006	14:49	Total	51,462	60,798	13,197
CF06/04/06	06/04/2006	14:40	11/04/2006	14:15	Total	69,63	80,371	19,262
CF14/04/06	14/04/2006	14:50	18/04/2006	14:00	blanc	0	0	0
CF06/06/06	13/06/2006	14:34	23/06/2006	14:30	Mer	102,865	109,447	5,100
CF01/08/06	01/08/2006	14:45	18/08/2006	15:20	Terre	15,422	16,686	4,057

### 1.2.2. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU DE MER

Le tableau III.2 résume les conditions de l'ensemble des sorties mensuelles à bord du N.O. *Thethys II* qui ont donné lieu à des prélèvements dans le cadre du présent travail. Tous les prélèvements d'eau de mer ont été réalisés - pour autant que les contraintes des sorties en mer l'ont permis - à la même heure de la journée afin d'exclure les variations nycthémérales dans la colonne d'eau.

**Tableau III.2 : Récapitulatif des prélèvements au site marin DYFAMED.**

Mission	Date	Heure	Marquage	Conditions de prélèvement
SODYF-174	19/12/2005	06:30	Dec05	mer peu agitée, ciel nuageux
SODYF-175	07/02/2006	07:00	Fev06	mer peu agitée, ciel nuageux
BOUSSOLE-51	16/03/2006	14:30	Mar06	mer agitée, ciel nuageux
SODYF-177	01/04/2006	12:00	Avr06	mer calme, ciel nuageux
SODYF-178	06/05/2006	07:00	Mai06	mer peu agitée, ciel nuageux
SODYF-179	10/06/2006	07:00	Juin06	mer calme, ciel ensoleillé
SODYF-180	30/06/2006	07:00	Juil06	mer calme, ciel ensoleillé
SODYF-181	02/08/2006	10:30	Aout06	mer agitée, ciel ensoleillé
SODYF-182	09/09/2006	07:00	Sept06	mer calme, ciel ensoleillé
SODYF-183	16/10/2006	00:30	Oct06	mer calme, nuit agitée
SODYF-184	04/11/2006	12:00	Nov06	mer calme, ciel nuageux
SODYF-185	12/12/2006	00:30	Dec06	mer calme, nuit agitée



Ces prélèvements ont été effectués à l'aide d'une pompe en *Teflon*<sup>®</sup>, dans les conditions décrites au chapitre II, à cinq profondeurs différentes : 40 m, 20 m, 10 m, 5 m et le plus près possible de la surface. Lorsque les conditions en mer ont été difficiles (mars et août 2006), le prélèvement près de la surface n'a pas été réalisé, car le tuyau et le lest se sont trouvés trop près de la coque du bateau. A chaque profondeur ont été prélevés et directement filtrés à 0,2 µm :

- 2 flacons de 60 mL pour l'analyse du fer dissous ;
- 2 flacons de 500 mL pour l'analyse des ligands spécifiques du fer et pour les expériences de dissolution ;
- 3 flacons de 15 mL pour l'analyse du DOC.

L'étude s'est donc focalisée à la zone comprise entre 0 m et 40 m, qui est considérée comme étant représentative du siège des processus de surface.

### 1.3. TRANSPORT ATMOSPHÉRIQUE DE POUSSIÈRES AU SITE DU CAP FERRAT

Le transport atmosphérique de poussières au site du Cap Ferrat a été amplement décrit au cours des dix dernières années. Ce site est soumis à de forts apports atmosphériques issus de sources contrastées :

- les apports permanents d'origine anthropique, dus à la proximité de larges zones urbanisées et industrielles [Chester et al., 1997, Migon et al., 2002]. En raison de la proximité de l'agglomération urbaine de Nice (aéroport, incinérateur, circulation automobile, navires de croisières ...) aucune condition climatique particulière n'est nécessaire pour le transport de particules anthropiques jusqu'au site du cap Ferrat ; ces particules constituent un bruit de fond permanent dans l'atmosphère de ce site ;
- les apports périodiques, parfois importants, de particules issues de feux de biomasse : en effet, pendant l'été, le pourtour méditerranéen connaît d'importants feux de forêt dus à la sécheresse et souvent aggravés par des événements de mistral ; cette source a constitué ces dernières années (notamment en été 2003) un important apport d'aérosols à la colonne d'eau [Guieu et al., 2004] ;
- les apports sporadiques d'origine saharienne : la mer Méditerranée est la zone du globe qui reçoit le plus important dépôt de poussières minérales [Guerzoni et al., 1999] ; l'observation globale de la terre par satellite a permis de mieux cerner les événements de poussières minérales, et en particulier sahariennes. Au dessus de la Méditerranée, ces événements suivent un cycle saisonnier, contrôlé par la météorologie régionale. En effet, les apports de poussières sont engendrés par les dépressions qui traversent le bassin [Moulin et al., 1997]. En Méditerranée Nord Occidentale, l'occurrence maximale se situe à la fin du printemps et au début de l'été. Ceci n'empêche pas cependant que d'importants événements de poussières sahariennes puissent survenir en dehors de cette saison [Loye-Pilot et Martin, 1996].

Afin d'illustrer la nature du transport des masses d'air durant la période d'échantillonnage au Cap Ferrat, une étude systématique de rétro-trajectoires de masses d'air y arrivant a été réalisée à l'aide du modèle HYSPLIT4 (Encadré III.2).

#### **Encadré III.2 : Calcul de rétro-trajectoires de masses d'air avec le modèle HYSPLIT4.**

*Le modèle HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) [Draxler et Rolph, 2003] a été développé par le Air Resources Laboratory (ARL) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Il est mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique à la page Web : <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.*

*Les rétro-trajectoires de masses d'air constituent un outil largement utilisé en chimie atmosphérique. Une rétro-trajectoire décrit le parcours d'une particule arrivant en un point donné, à un instant donné ; elle permet de déterminer l'origine probable de la masse d'air, et donc des aérosols.*

*HYSPLIT4, comme d'autres modèles, calcule - avec un pas de temps régulier - la position d'une particule (en fait un point de la masse d'air), et son déplacement entre un temps  $t$  et un temps  $t_1$  (cet intervalle constituant le pas de temps). Pour calculer le déplacement, le modèle est forcé par des champs de vent tridimensionnels fournis par les National Centers for Environmental Prediction (NCEP). Il est à noter que, en raison de ce calcul pas-à-pas, les erreurs s'accumulent au fur et à mesure du déplacement de la trajectoire. Par ailleurs, les trajectoires sont calculées pour un point donné de l'atmosphère, sans tenir compte, ni du mélange des masses d'air, ni de leur dispersion.*

*Ici, le modèle est utilisé pour calculer des rétro-trajectoires, mais il peut aussi être utilisé pour calculer des trajectoires. En disposant des prévisions météorologiques nécessaires, des prévisions de trajectoires peuvent être calculées. La prévision de la dissémination d'une pollution accidentelle dans l'atmosphère en est une application directe.*

Entre le 1<sup>er</sup> janvier 2005 et le 31 décembre 2006, des rétro-trajectoires ont été calculées quotidiennement, avec un point final à 12 heures (temps universel) au site du Cap Ferrat. Quatre altitudes ont été choisies comme points d'arrivée des trajectoires :

- un point à 140 m, qui correspond à l'altitude à laquelle s'est trouvé le collecteur d'aérosols et qui représente donc (théoriquement) la masse d'air échantillonnée ;
- un point à 500 m, qui correspond à la limite inférieure de la couche de mélange atmosphérique ;
- un point à 1000 m, qui correspond à la limite supérieure de la couche de mélange atmosphérique ;
- un point 3000 m, qui correspond au transport de poussières à haute altitude.

Quatre secteurs sont définis à partir du site du Cap Ferrat : un secteur NE ( $0^\circ - 90^\circ$ ), un secteur SE ( $90^\circ - 180^\circ$ ), un secteur SO ( $180^\circ - 270^\circ$ ), et un secteur NO ( $270^\circ - 360^\circ$ ). Pour chaque rétro-trajectoire, on fait remonter le calcul du transport de la masse d'air à 5 jours et on détermine le secteur de sa provenance aux jours -1, -2, -3, -4, et -5. Le tableau III.3 indique la fréquence des secteurs de provenance des trajectoires durant la période de l'étude.

**Tableau III.3 : Fréquence des secteurs de provenance des masses d'air arrivant au Cap Ferrat entre janvier 2005 et décembre 2006. Les trajectoires des masses d'air sont calculées suivant le modèle HYSPLIT4.**

Paramètre (moyenne)	Variable	Fréquence des secteurs de provenance (en %)			
		NO	NE	SE	SO
altitude	J 1	40	28	11	21
mois	J 2	41	24	13	22
	J 3	44	21	11	24
	J 4	45	20	10	25
	J 5	48	18	8	26
temps	140 m	41	29	12	18
mois	500 m	42	26	14	18
	1000 m	43	24	13	20
	3000 m	42	14	7	37
temps	janv-févr-mars	44	27	7	22
altitude	avril-mai-juin	40	20	12	28
	juillet-août-sept	51	20	8	21
	oct-nov-déc	39	19	16	26

Ce tableau illustre la diversité de provenance des masses d'air arrivant au Cap Ferrat, et donc la diversité de source des aérosols susceptibles d'y être transportés. **La majorité des trajectoires qui atteignent le Cap Ferrat proviennent d'un secteur Nord, quelque soit l'altitude considérée. La fréquence des masses d'air provenant des secteurs Sud est plus importante au printemps et à l'automne ; les conditions météorologiques sont donc plus favorables au transport de poussières sahariennes durant ces périodes.** Ces conditions favorables sont en accord avec d'autres études sur le transport de poussières méditerranéennes [Bergametti et al., 1989 ; Moulin, 1997] indiquant un maximum de transport vers la Méditerranée Nord Occidentale au printemps ; durant les mois d'automne, malgré les conditions favorables de transport, le soulèvement de poussières désertiques au nord de l'Afrique est plus faible [Prospero et al., 2002].

Afin d'évaluer l'influence des événements de poussières sahariennes, pendant toute la période d'échantillonnage la probabilité pour chacune des trajectoires d'être passée sur une zone-source a été déterminée. En effet, en passant au dessus d'une zone-source, une masse d'air est susceptible de s'enrichir en poussières minérales (si la source est en activité). Quatre zones-sources sahariennes ont été définies selon leur probabilité d'émission d'après l'étude de Prospero et al. [2002] :

- la zone « Tunisie - Nord Algérie », circonscrite dans l'aire 35°N - 30°N et 5 - 10°E ;
- la zone « Afrique Nord Occidentale », circonscrite dans l'aire 25°N - 10°N et 15 - 20°E ;
- la zone « Afrique Nord Orientale - Libye », circonscrite dans l'aire 30°N - 15°N et 20 - 40°E ;
- la zone « Péninsule Arabe », circonscrite dans l'aire 35°N - 15°N et 40 - 60°E.

Parmi les échantillons choisis pour la présente étude, deux ont été soumis, selon les calculs des rétro-trajectoires, à des masses d'air qui sont passées au dessus d'une zone-source saharienne :

- l'échantillon CF131205 : pendant une journée, à toutes les altitudes, les rétro-trajectoires sont passées au dessus de la zone-source « Tunisie - Nord Algérie » ;
- l'échantillon CF060606 : pendant quatre jours des rétro-trajectoires sont passées à plusieurs altitudes au dessus des zones-sources « Tunisie - Nord Algérie » et « Afrique Nord Occidentale ».

Les images par satellite constituent un instrument de choix pour évaluer la probabilité d'un transport de poussières sahariennes par des masses d'air issues de zones-sources. Le paramètre *Aerosol Index* (A.I.), en particulier, mesuré par l'instrument OMI, permet de détecter la présence d'aérosols minéraux au dessus des océans et des continents (Encadré III.3)

#### **Encadré III.3 : Aerosol Index.**

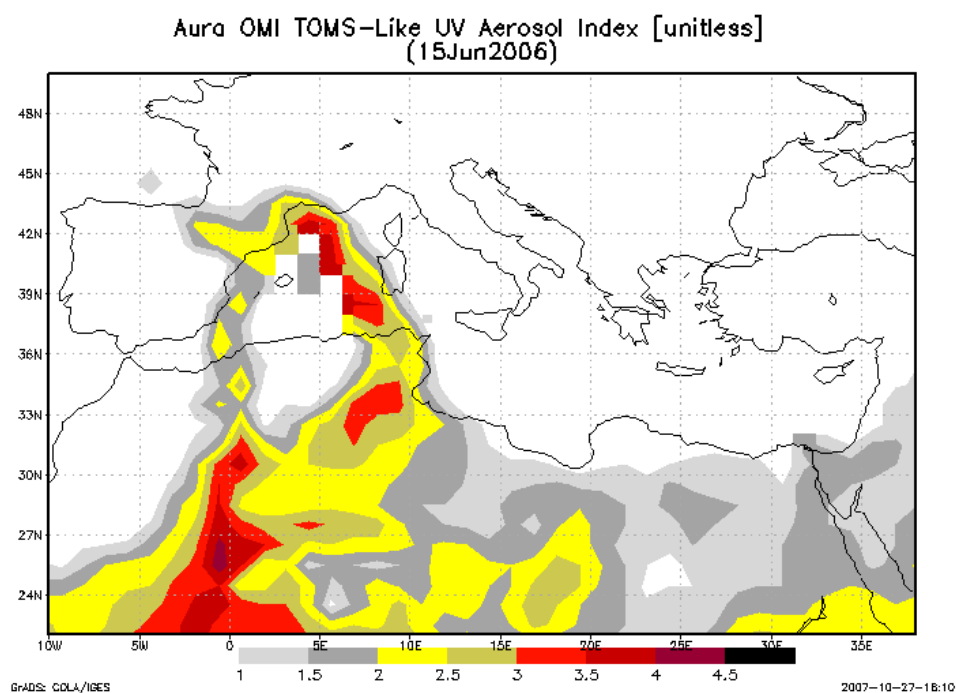
*L'instrument OMI (Ozone Mapping Instrument), embarqué à bord du satellite EOS Aura de la NASA, est destiné prioritairement aux mesures journalières d'ozone atmosphérique. La détermination de l'Aerosol Index (A.I.) est un produit dérivé des canaux de mesure de l'instrument OMI. Cet index est défini arbitrairement comme le logarithme du rapport entre la radiance mesurée à 360 nm et la radiance théorique d'une atmosphère pure à cette longueur d'onde. Les valeurs positives de A.I. correspondent à des aérosols absorbants, tels que les poussières minérales ou les fumées [Herman et al., 1997, Ginoux et Torres, 2003].*

*Des données de A.I. (Level 3) sont quotidiennement mises à disposition par le Ozone Processing Team de la NASA avec une résolution spatiale de 1° x 1,25° à l'adresse Web :*

<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/omi/omi/data/access.html>

*Il est admis ici que des valeurs de A.I. supérieures à 0.7 correspondent à des événements de poussières.*

Pendant la collecte de l'échantillon CF131205, les images OMI n'ont pas permis de mettre en évidence un soulèvement de poussières sahariennes. Par contre, pour l'échantillon CF060606, la figure III.4 illustre la présence d'un panache de poussières sahariennes. Cette image illustre bien la formation de ce panache de poussières minérales au dessus du désert et son déplacement au dessus de la mer Méditerranée. Les images des trois jours suivant celle illustrée ici, montrent que le panache passe au dessus du site du Cap Ferrat, mais le panache y est plus morcelé, ne mettant pas aussi clairement en évidence l'émission à partir des sources sahariennes que l'image présentée sur la figure III.4. Ce panache correspond à un moment où les rétro-trajectoires issues du Cap Ferrat ont permis de montrer un déplacement des masses d'air à partir des zones-sources africaines. **Ceci permet de prévoir avec une grande probabilité la présence massive de poussières sahariennes dans l'échantillon CF060606.**



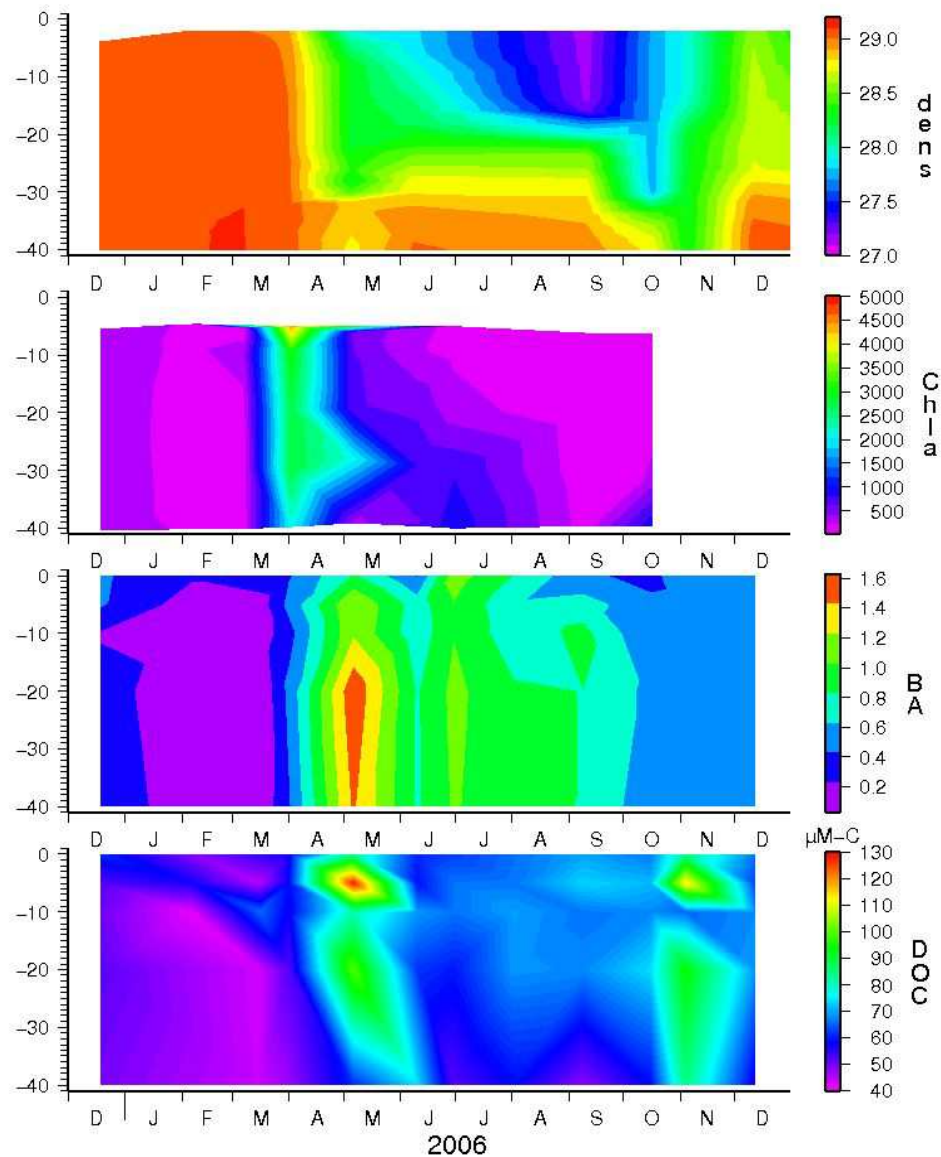
**Figure III.4** : Carte de valeurs de AI de l'instrument OMI indiquant la présence de poussières sahariennes se déplaçant vers le site du Cap Ferrat le 15 juin 2006.  
Source : <http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/>

#### 1.4. CONDITIONS HYDROLOGIQUES ET BIOGÉOCHIMIQUES AU SITE MARIN DYFAMED

La Méditerranée est soumise au régime saisonnier des régions tempérées. En effet, les variations climatiques saisonnières exercent des contraintes sur le régime hydrologique de la colonne d'eau : (1) durant les mois d'hiver, en raison des vents froids et secs, les eaux de surface se refroidissent, augmentant ainsi leur densité ; il en résulte une plongée des eaux de surface vers le fond, permettant un mélange important de la colonne d'eau ; (2) dès le début du printemps, avec le réchauffement de l'air, les couches d'eau superficielles se réchauffent et une stratification de la colonne d'eau s'installe et se renforce au cours de l'été ; (3) les importants coups de vent et la baisse de la température dès l'automne entraînent une érosion de la thermocline jusqu'à un nouveau cycle de mélange hivernal. Ces cycles hydrologiques constituent des contraintes pour l'activité biologique des eaux de surface. Les cycles biologiques et biogéochimiques qui en découlent ont été largement décrits dans le cadre du programme DYFAMED [Marty *et al.*, 2002]. L'activité autotrophe dans la colonne d'eau est dépendante de la lumière et des nutriments. Durant le mélange hivernal, malgré l'apport de nutriments par les eaux profondes qui en sont riches, la production autotrophe reste faible. En effet, le mélange vertical important fait subir aux cellules phytoplanctoniques d'importants mouvements les entraînant de la couche de surface vers des eaux plus profondes, non éclairées, inhibant leur photosynthèse. Au début du printemps, l'apparition de la stratification et la présence des nutriments issus du mélange hivernal permettent une efflorescence algale (« bloom »), composée essentiellement d'organismes micro-phytoplanctoniques. La conjonction de ces deux facteurs module l'importance de l'efflorescence printanière. Puis, au fur et à mesure que la thermocline se renforce à l'approche de l'été, et après épuisement des nutriments présents dans la

couche euphotique, le *bloom* s'éteint et une situation oligotrophe s'installe. Peu à peu, la masse autotrophe évolue vers une prédominance d'organismes de petite taille, plus adaptés aux carences nutritives. Au début de l'automne, une *efflorescence* de faible importance peut apparaître, suite à l'apport de nutriments amenés des eaux profondes vers la surface par le refroidissement de l'atmosphère et l'apparition de coups de vent plus importants. Ce cycle annuel a été décrit au site marin DYFAMED à partir des données issues du SODYF [Marty et al., 2002 ; Marty et Chiaverini, 2002], mais aussi à partir des données d'observation par satellite de la « couleur de l'océan » [Morel et Andre, 1991 ; Bosc et al., 2004].

La figure III.5 illustre durant l'année 2006, les différentes étapes de ce cycle qui ont été suivies dans la couche de surface (0 - 40 m).



**Figure III.5 :** Résultats du suivi effectué dans les eaux de surface, de 0 m à 40 m, au site marin DYFAMED : densité [SODYF], Chl a en  $\text{ng.L}^{-1}$  [SODYF], BA ( $10^6 \text{ cell.mL}^{-1}$ ) [Pulido-Villena et al., accepté], et DOC en  $\mu\text{M-C}$  [Pulido-Villena et al., accepté].

Parmi les nombreuses études entreprises au site DYFAMED, certaines ont permis d'observer également la variabilité des micro-organismes hétérotrophes [Tanaka et Rassoulzadegan, 2002 ; Lemée et al., 2002] et la variabilité du carbone organique dissous (COD) [Avril, 2002]. Pendant l'hiver, le COD atteint dans les eaux de surface les valeurs les plus faibles de l'année en raison de leur mélange avec les eaux profondes, pauvres en COD. Cette baisse du COD répond à une baisse de l'abondance bactérienne [Lemée et al., 2002]. Le COD augmente dans la couche euphotique après l'apparition du *bloom* printanier et continue de s'accroître jusqu'à un maximum dans la période oligotrophe estivale qui correspond à une forte dégradation du phytoplancton. L'abondance bactérienne hétérotrophe suit largement la tendance du COD. A la fin de l'été, le COD diminue légèrement, ainsi que l'abondance bactérienne, suite à la carence en nutriments. La venue d'une nouvelle phase de mélange hivernal entraîne une nouvelle diminution, à la fois du COD et de l'abondance bactérienne. Ces tendances ont également été observées durant l'année 2006, comme l'illustre la figure III.5.

Une conséquence importante des cycles saisonniers décrits ci-dessus est la formation d'une couche d'eau de surface stratifiée qui, suite à l'efflorescence printanière, est très appauvrie en nutriments pendant six mois de l'année. Les apports atmosphériques en nutriments peuvent avoir un impact non négligeable sur l'écosystème de cette couche pendant cette période ; ils peuvent même être la source essentielle de phosphore [Migon et al., 2001 ; Ridame et Guieu, 2002] ou de fer [Sarhou et Jeandel, 2001 ; Bonnet et Guieu, 2006], par exemple. La réponse de l'écosystème à ces apports est observée au niveau des organismes autotrophes [Bonnet et al., 2005], et aussi au niveau des organismes hétérotrophes [Pulido-Villena et al., accepté]. L'étude de cette réponse aux apports atmosphériques fait l'objet d'un intérêt croissant en Méditerranée comme en témoignent des projets récents (programme MELISSA, ADIOS, CYCLOPS) et en cours (DUNE).

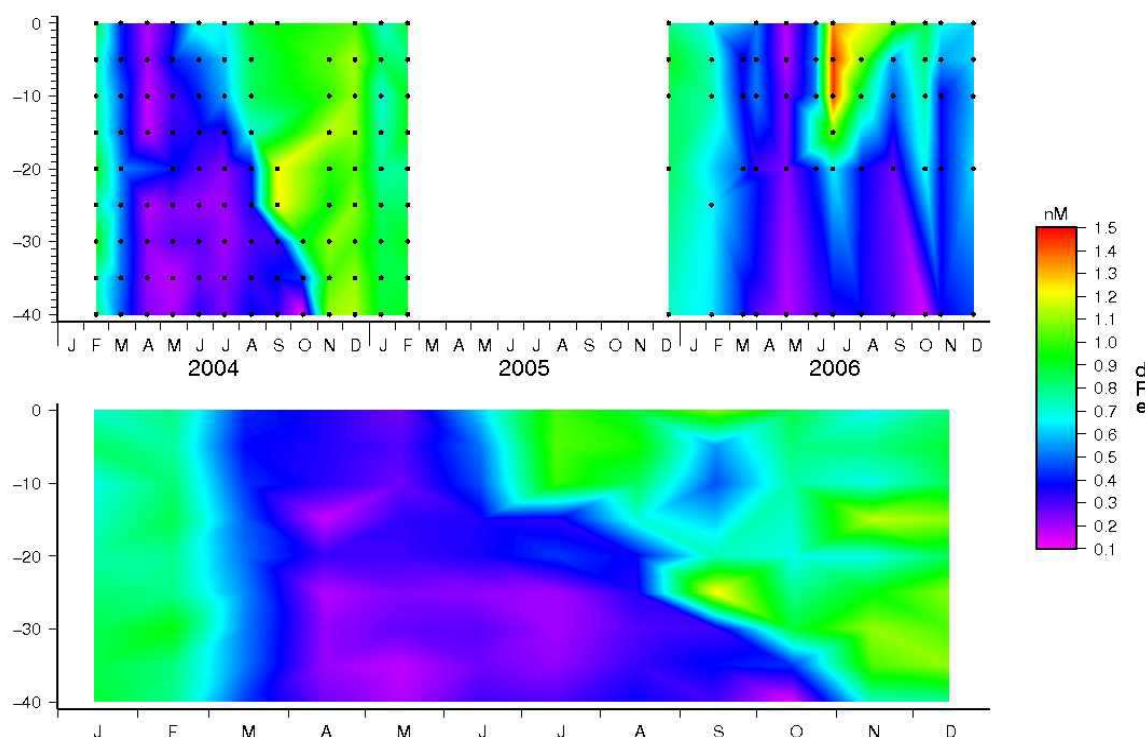
**La variabilité temporelle des caractéristiques biogéochimiques de la zone qui vient d'être décrite présente un intérêt particulier pour la problématique étudiée ici. En effet, les fortes variations saisonnières observées doivent permettre d'évaluer le rôle de certaines de ces caractéristiques sur le devenir du fer atmosphérique dans l'océan de surface. Ceci constituera une partie importante du chapitre V.**

### **1.5. SUIVI DU CYCLE DU FER DISSOUS**

Le cycle annuel du fer dissous dans les eaux de surface de la Méditerranée Nord Occidentale a été documenté pour la première fois dans le travail de Bonnet et Guieu [2006]. Sa concentration dans les eaux de surface résulte de trois types de « forçages » :

- les « forçages » physiques : la variabilité climatique saisonnière influence les apports en fer par le mélange vertical et/ou par les apports latéraux ;
- les « forçages » biologiques : le fer est un élément essentiel pour les microorganismes marins qui en changeant la répartition entre les formes dissoutes et particulières ;
- les « forçages » chimiques : l'atmosphère représente un flux de fer vers l'océan.

Les variations annuelles dans le cycle du fer au site DYFAMED ont fait l'objet de travaux au LOV dans le cadre du programme MELISSA [Bonnet, 2005 ; Bonnet et Guieu, 2006]. Les variations saisonnières ont été étudiées dans les 40 premiers mètres de la colonne d'eau, entre février 2004 et février 2005. Le présent travail a permis d'étudier le fer dissous à des profondeurs similaires entre décembre 2005 et décembre 2006. La synthèse de ces deux études permet de mettre en évidence des variations inter-annuelles dans le cycle du fer dissous dans les eaux de surface. La figure III.6 montre un récapitulatif des données, ainsi qu'une première tentative de profil « climatologique » du fer dans les eaux de surface au site marin DYFAMED.



**Figure III.6 :** Profil du fer dissous entre février 2004 et décembre 2006, à des profondeurs de 0 m à 40 m, au site DYFAMED (en haut), et profil « climatologique » 2004-2006 du fer au site DYFAMED (en bas).

Cette première ébauche de « climatologie » du fer dissous en Méditerranée confirme largement le cycle décrit par Bonnet et Guieu [2006]. Les valeurs du fer dissous montrent un comportement typique d'élément nutritif dans l'eau de mer, avec des valeurs hivernales homogènes, correspondant aux valeurs des eaux profondes (ca. 0,5 - 0,6 nM) [Sarhou et Jeandel, 2001 ; Guieu et al., 2002]. Suite à l'efflorescence printanière, la concentration en fer dissous diminue dans les eaux de surface et peut atteindre des valeurs susceptibles d'entraîner une limitation en fer du milieu (< 0,2 nM) [Bonnet et Guieu, 2006]. Des enrichissements en fer dissous dans la couche de mélange en surface sont mis en évidence pendant l'été, liés aux apports atmosphériques. Ainsi, par exemple, suite à un important événement de dépôt de poussières sahariennes qui a eu lieu fin juin 2006, les valeurs du fer dissous dans la couche de mélange, mesurées 4 jours plus tard, lors d'une campagne en mer au site DYFAMED, ont atteint 1,5 nM. Ce phéno-



mène a été observé également durant l'été 2004 [Bonnet et Guieu, 2006] de manière plus progressive. Cependant, il est intéressant de noter qu'en 2004 les valeurs du fer dissous sont restées élevées dans la couche de mélange de la fin de l'été jusqu'au mélange hivernal, alors qu'en décembre 2006, à la fin de la série d'observations de cette étude, la colonne est encore stratifiée et une diminution des valeurs du fer dissous dans la couche de mélange est observée. L'étude des variations inter-annuelles du fer dissous sur le site DYFAMED présente un intérêt évident pour la compréhension des interactions océan - atmosphère dans le cycle du fer.

## 2. CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE DANS LES OCÉANS DE L'HÉMISPHERE SUD

Trois campagnes en mer dans l'hémisphère Sud ont permis d'étudier des aérosols. L'opportunité de rassembler les résultats d'échantillonnages, effectués dans des conditions équivalentes lors de trois campagnes, a permis de présenter des données concernant un large domaine océanique jusqu'alors non-échantillonné en milieu ouvert en ce qui concerne les aérosols.

Les trois campagnes en mer seront présentées séparément, puis à partir de données de la littérature et d'analyses de données effectuées au cours de ce travail, le transport de poussières au dessus de l'hémisphère Sud sera décrit.

### 2.1. CAMPAGNE OCÉANOGRAPHIQUE BIOSOPE DANS LE SUD-EST PACIFIQUE

#### 2.1.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE

La campagne BIOSOPE s'est déroulée à bord du navire océanographique *Atalante* (IFREMER) du 24 octobre au 11 décembre 2004. Cette campagne a traversé le Sud-Est Pacifique à partir de Tahiti, Poly-

**Encadré III.4 : Le projet BIOSOPE** (Biogeochemistry and Optics, South Pacific Experiment), programme national LEFE-CYBER, chef de projet: Hervé Claustre.

*Le projet BIOSOPE a étudié durant l'été austral la variabilité des propriétés biologiques, biogéochimiques et biooptiques rencontrées au travers de trois régimes trophiques bien distincts du Sud-Est Pacifique:*

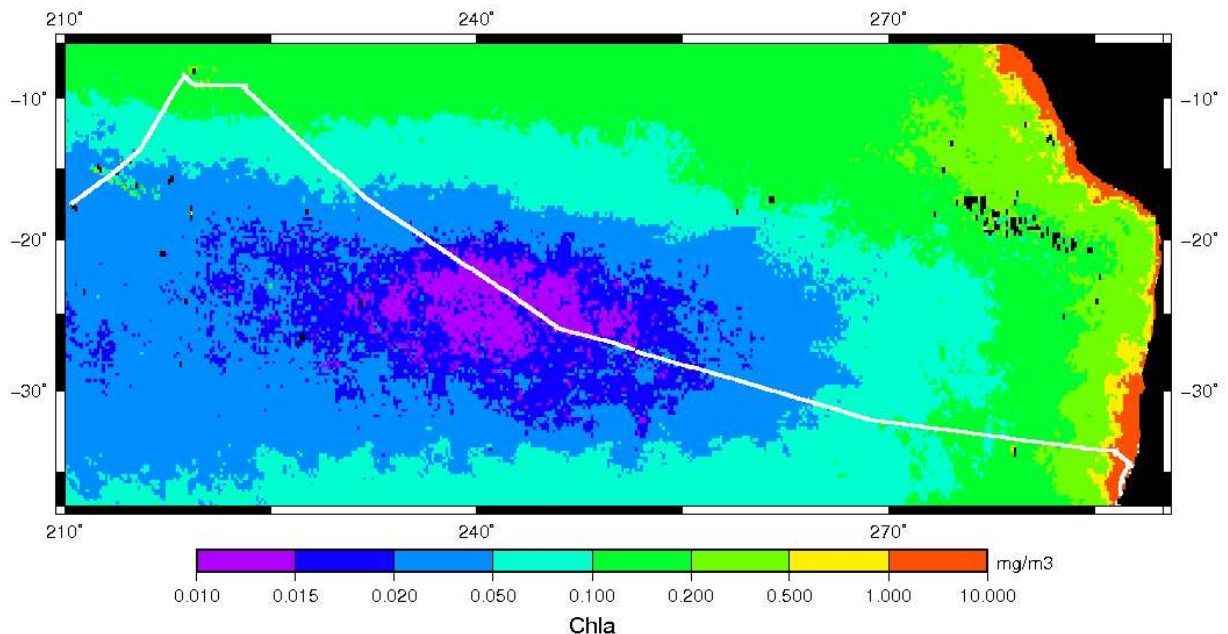
- *la zone mésotrophe, proche de l'archipel des Marquises ;*
- *la zone ultra-oligotrophe de la gyre du Sud-Est Pacifique ;*
- *la zone eutrophe de l'upwelling des cotes chiliennes.*

*Cette étude a eu pour objectif de comprendre les processus qui régulent les stocks et les flux de matières et d'éléments (C, N, P, Si et Fe) dans ces régions océaniques contrastées. L'originalité du programme a consisté à essayer de coupler la biogéochimie « classique » à des paramètres biooptiques et des études de biodiversité.*

Site Web : <http://www.obs-vlfr.fr/proof/vt/op/ec/biosope/bio.htm>

nésie Française, jusqu'à Concepcion, sur la côte chilienne. Les principaux objectifs de cette campagne sont rappelés dans l'encadré III.4.

La gyre au centre du Sud-Est Pacifique a depuis le début des études de la couleur de l'océan par satellite intrigué les observateurs, car elle semble être le siège des concentrations en chlorophylle les plus basses de l'océan mondial (figure III.7), indiquant une zone d'extrême oligotrophie [Claustre et Maritona, 2003].



**Figure III.7:** Trajet de la campagne BIOSOPE sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chla entre octobre et décembre 2004 mesurées par MODIS.

Source : <http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml>

Parmi les résultats issus de cette campagne, importants pour la compréhension du fonctionnement de cette gyre, trois sont mentionnés ici en raison de leurs liens possibles avec les dépôts atmosphériques :

- la gyre du Sud-Est Pacifique est bien la région la plus oligotrophe actuellement connue au monde [Ras et al., sub.] ; la clarté des eaux de surface, décrite par Morel et al. [2007], est une illustration de cette hyper-oligotrophie ;
- la distribution du fer dissous entre 0 et 350 m montre des concentrations inférieures à 0,1 nM sur une très large zone de la gyre [Blain et al., sub.] ; aucun gradient de fer (ferricline), qui permettrait d'estimer les apports par diffusion verticale, n'est apparent jusqu'à 350 m au niveau des stations de la gyre ;
- Bonnet et al. [rév.] ont montré qu'au centre de la gyre la production n'est pas limitée par le fer, mais par l'azote, ce qui semble indiquer un écosystème capable d'une très bonne adaptation à de faibles concentrations en fer. De plus, la fixation de l'azote  $N_2$  (diazotrophie) est très faible dans la gyre [Raimbault et Garcia, 2007] et aucune augmentation de la fixation de  $N_2$  n'a été mesurée lors d'un enrichissement en fer. Cet écosystème, exceptionnel par son adaptation à des niveaux de fer

dissous si bas, pourrait être la conséquence des très faibles apports atmosphériques dans cette zone [Bonnet et al., rév.] ; l'absence d'une fixation significative d'azote, qui pour la plupart des systèmes est une source importante d'azote nouveau, pourrait expliquer l'extrême oligotrophie de la gyre.

L'étude des aérosols dans la zone centrale du projet BIOSOPE a fourni les premières mesures atmosphériques dans cette zone.

### 2.1.2. ÉCHANTILLONNAGE

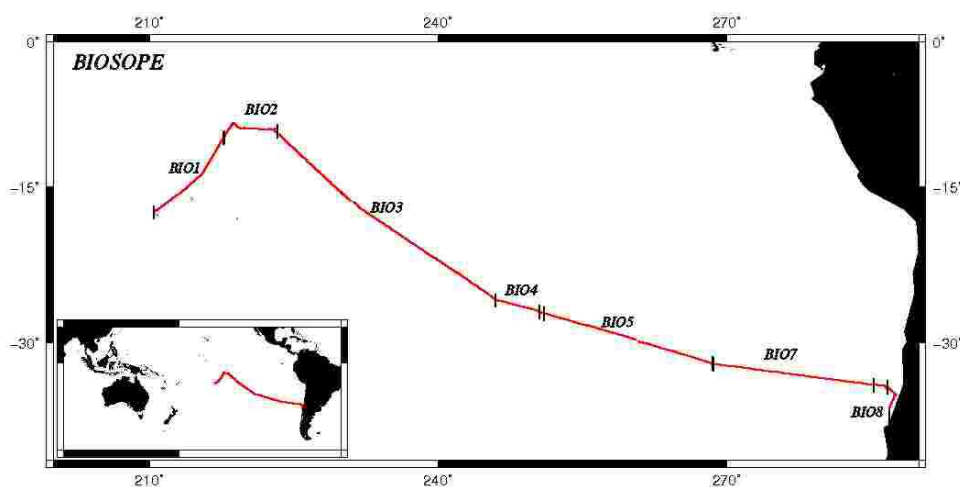
La collecte des échantillons d'aérosol a été réalisée par Sophie Bonnet et Cécile Guieu à l'aide du collecteur mis au point au LISA (1<sup>er</sup> collecteur, chapitre II). Le collecteur a été fixé sur le mat météorologique avant du navire *Atalante* (Figure III.8). Des études aérodynamiques du bateau montrent que les perturbations dues à sa structure y sont minimales [Metmar, 1998].

Pour chaque prélèvement, les aérosols ont été collectés sur quatre filtres en parallèle : 2 filtres Zefluor® et 2 filtres en polycarbonate.

La campagne BIOSOPE a permis d'échantillonner cette très vaste zone selon 7 segments de prélèvement. La répartition de ces échantillons est présentée sur la figure III.9 et diverses informations relatives à l'échantillonnage sont présentées dans le tableau III.4.



**Figure III.8** : Collecteur d'aérosols sur le mat avant de l'*Atalante* lors de la campagne BIOSOPE



**Figure III.9** : Carte des échantillons collectés durant la campagne BIOSOPE.

A la fin de la campagne, un problème technique a empêché le fonctionnement du collecteur d'aérosols en mode échantillonnage « automatique » (voir chapitre II). L'échantillonnage pendant les transits entre les stations a pu cependant être réalisé en mode manuel, sans grand risque de contamination des échantillons (échantillons BIO7 et BIO8), en limitant les périodes de pompage aux intervalles de temps pendant lesquels un vent soutenu a soufflé face au navire.

**Tableau III.4 : Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne BIOSOPE**

Échantillon	Début				Fin				Temps d'échantillon <sup>1</sup> (en jours)	Temps de pompage <sup>2</sup> (en jours)
	Date	Heure	Latitude	Longitude	Date	Heure	Latitude	Longitude		
BIO1	23/10/2004	02:20	-15.55°	-149.58°	25/10/2004	22:30	-9.99°	-142.31°	2.84	2.22
BIO2	25/10/2004	23:00	-9.93°	-142.26°	02/11/2004	19:00	-9.3°	-136.74°	7.83	3.55
BIO3	02/11/2004	19:00	-9.3°	-136.74°	14/11/2004	15:56	-26.06°	-114.01°	11.87	2.39
BIO4	14/11/2004	15:56	-26.06°	-114.01°	17/11/2004	21:14	-27.14°	-109.44°	3.22	1.65
BIO5	20/11/2004	02:59	-27.31°	-109.03°	25/11/2004	19:30	-31.84°	-91.46°	5.69	2.93
BIO7	29/11/2004	15:52	-31.9°	-91.36°	06/12/2004	00:45	-33.72°	-74.68°	6.37	2.61
BIO8	08/12/2004	17:45	-33.9°	-73.26°	12/12/2004	10:02	-36.51°	-73.04°	3.68	1.41

1 : On entend par « temps d'échantillon » l'intervalle de temps pendant lequel les filtres sont en place dans le collecteur, quelque soit son mode de fonctionnement.

2 : On entend par « temps de pompage » l'intervalle de temps pendant lequel les pompes sont activées, et les aérosols collectés sur les filtres.

## 2.2. CAMPAGNE OCÉANOGRAPHIQUE KEOPS DANS L'OCÉAN AUSTRAL, SECTEUR DE L'ÎLE KERGUELEN

### 2.2.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE

La campagne KEOPS s'est déroulée à bord du navire océanographique *Marion Dufresnes* (IPEV-TAAF) du 19 janvier au 13 février 2005. Elle s'est limitée à une zone comprise entre 49° - 53°S et 68° - 78°E, au sud de l'île Kerguelen, dans le secteur indien de l'océan Austral. Les principaux objectifs de cette campagne sont rappelés dans l'encadré III.5.

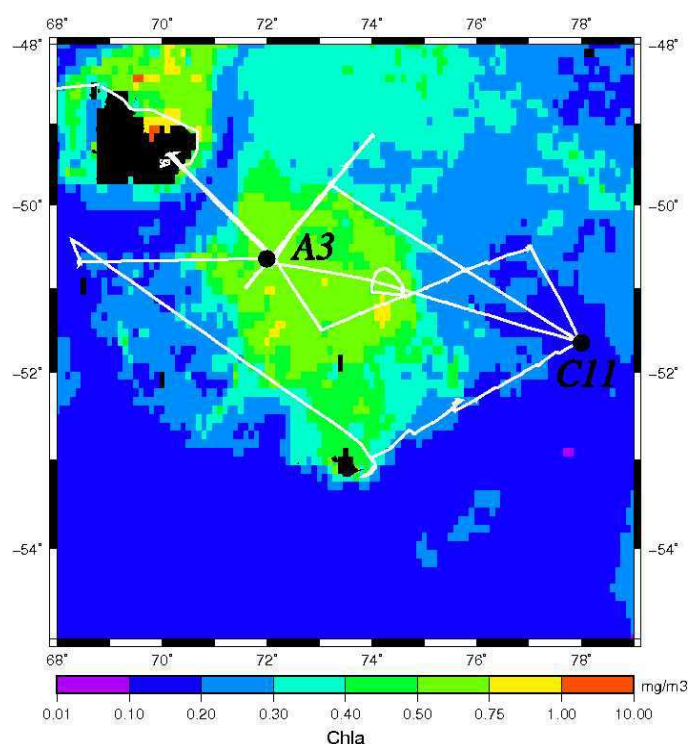
**Encadré III.5 :** **Le projet KEOPS** (Kerguelen Compared Study of the Ocean and the Plateau in Surface Water), programme national LEFE-CYBER, chef de projet: Stéphane Blain.

*L'objectif général du projet KEOPS a été de mieux comprendre la réponse de l'océan Austral aux changements climatiques. Ce projet a cherché notamment à mettre en évidence l'effet d'une fertilisation naturelle (induite par le plateau de Kerguelen) sur la pompe biologique de CO<sub>2</sub>, mais aussi sur les cycles d'éléments d'intérêt biogéochimique. Le projet KEOPS a été la première étude qui a décrit avec autant de détails un mécanisme de fertilisation naturelle dans une zone HNLC.*

*Le projet a réuni des scientifiques de dix-neuf laboratoires, français et étrangers.*

Site Web : <http://www.obs-vlfr.fr/proof/vt/op/ec/keops/keo.htm>

Pour comprendre le mécanisme de fertilisation naturelle, les efforts se sont portés plus particulièrement sur deux stations contrastées (Figure III.10) :



**Figure III.10 :** Trajet de la campagne KEOPS sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chla entre janvier et février 2005 mesurées par MODIS.

Source: <http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml>

- la station A3, située au coeur du *bloom* du plateau de Kerguelen, suspectée d'être alimentée par la fertilisation naturelle ;
- la station C11, située au large du *bloom* dans une zone qui présente les caractéristiques typiques des zones HNLC de l'océan Austral.

Le projet KEOPS a abouti à des résultats de grande importance pour les recherches sur le cycle biogéochimique du fer : la fertilisation naturelle, pour des raisons inhérentes au mécanisme de fertilisation, permet un rendement de fertilisation (défini comme le rapport molaire entre le carbone exporté et le fer ajouté) au moins 10 fois supérieur à ceux précédemment déterminés lors des expériences de fertilisation artificielle [Blain *et al.*, 2007].

L'un des objectifs de la campagne KEOPS a été de démontrer le mécanisme de fertilisation des eaux de surface. La campagne en mer a permis de montrer que l'enrichissement par les eaux profondes, riches en fer, au dessus du plateau de Kerguelen permet une telle fertilisation. Cependant, il a été nécessaire de vérifier que l'apport de fer par transport atmosphérique de poussières minérales peut effectivement être considéré comme négligeable. Il est à noter qu'une étude a été réalisée, en parallèle, sur l'île Kerguelen par Francois Dulac et Rémi Losno (Projet KEFREN [Dulac *et al.*, 2006]) pour tenter de quantifier l'exportation de poussières par un désert récemment formé à l'extrémité Est de l'île Kerguelen (Pointe Morne). Le programme KEFREN a permis de modéliser l'exportation des poussières issues de cette île.

#### 2.2.2. ÉCHANTILLONNAGE

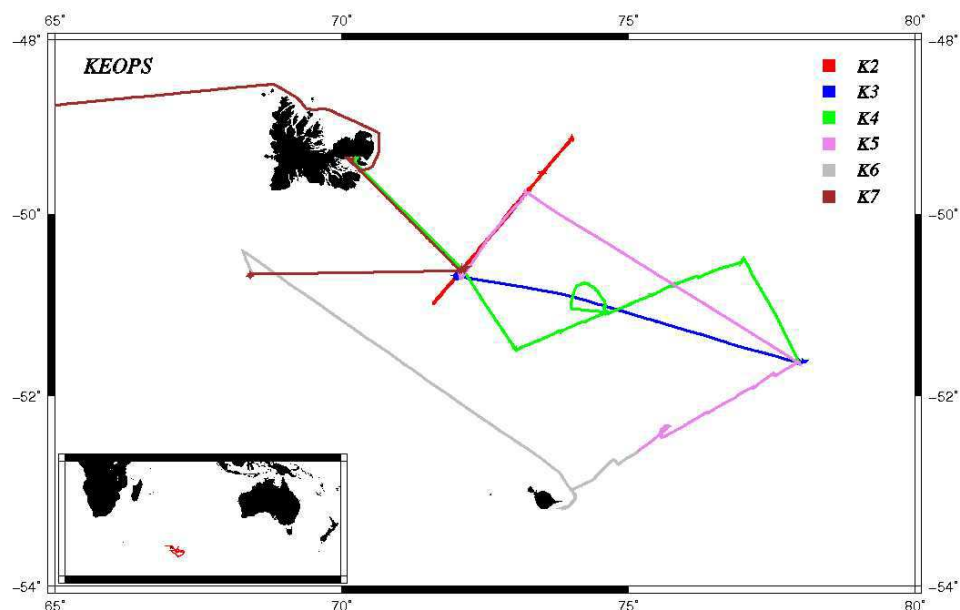
L'échantillonnage a été réalisé avec le même collecteur et avec la même configuration de filtres (2 filtres Zefluor® et 2 filtres en polycarbonate) que pendant la campagne BIOSOPE. En raison des conditions en mer difficiles dans l'océan Austral, il n'a pas été possible de placer le collecteur sur un mat avant du navire ; en conséquence, il a été placé sur une rambarde du pont avant (Figure III.11). A notre connaissance, il n'existe aucune étude aérodynamique du bateau qui permettrait d'appréhender les perturbations dues à sa structure.

La campagne KEOPS a permis de collecter six échantillons. La répartition de ces échantillons est présentée sur la figure III.12 et diverses informations relatives à l'échantillonnage dans le tableau III.5.



**Figure III.11** : Position du collecteur sur le navire Marion Dufresne lors de la campagne KEOPS





**Figure III.12 :** Carte des sites d'échantillonnage d'aérosols durant la campagne KEOPS.

La dernière colonne du tableau III.5 illustre la complexité de l'échantillonnage durant cette campagne dont la stratégie était peu adaptée pour la collecte d'aérosols. En effet, les temps en station ont été très longs, alors que les sections rectilignes ont été très courtes. De plus, compte tenu de la position, loin d'être optimale, du collecteur sur une rambarde du navire, une plage de vent réduite a été sélectionnée pour les pompages, afin de minimiser tout risque de contamination. Enfin, la campagne a connu d'importantes tempêtes et, à plusieurs reprises, l'échantillonnage a dû être interrompu pour éviter la perte des filtres.



**Tableau III.5 : Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne KEOPS.**

Échantillon	Début				Fin				Temps d'échantillon <sup>1</sup> (en jours)	Temps de pompage <sup>2</sup> (en jours)
	Date	Heure	Latitude	Longitude	Date	Heure	Latitude	Longitude		
K2	19/01/2005	14:05	-50.62°	72.08°	23/01/2005	10:33	-50.63°	72.08°	3.85	0.92
K3	23/01/2005	13:28	-50.66°	71.99°	26/01/2005	12:30	-51.64°	77.99°	2.96	0.26
K4	28/01/2005	06:20	-51.64°	77.98°	04/02/2005	09:30	-50.64°	72.06°	7.13	0.87
K5	04/02/2005	10:30	-50.63°	72.05°	08/02/2005	05:45	-52.59°	72.21°	3.8	0.75
K6	08/02/2005	06:00	-52.68°	75.2°	10/02/2005	09:53	-50.67°	68.42°	2.16	1.02
K7	10/02/2005	10:46	-50.66°	68.41°	15/02/2005	11:30	-48.76°	64.99°	5.03	0.61

1 : On entend par « temps d'échantillon » l'intervalle de temps pendant lequel les filtres sont en place dans le collecteur, quelque soit son mode de fonctionnement.

2 : On entend par « temps de pompage » l'intervalle de temps pendant lequel les pompes sont activées, et les aérosols collectés sur les filtres.

## 2.3. CAMPAGNE OCÉANOGRAPHIQUE SAZ-SENSE DANS L'OCÉAN AUSTRAL, SECTEUR AUSTRALIEN

### 2.3.1. PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE

La campagne en mer SAZ-SENSE s'est déroulée à bord du navire océanographique australien *Aurora Australis* (Australien Antarctic Division) du 17 janvier au 20 février 2007. Cette campagne, au départ et à l'arrivée de Hobart, a eu lieu dans l'océan Austral, dans un secteur situé au sud de la Tasmanie. Les principaux objectifs de la campagne sont rappelés dans l'encadré III.6.

**Encadré III.6 : Le projet SAZ-SENSE** (Physical and Biogeochemical Dynamics of the Subantarctic Zone), chefs de projets : Will Howard, Brian Griffiths, Simon Wright, Tom Trull, Bronte Tilbrook

*Le projet SAZ-SENSE a eu - comme le projet KEOPS - pour objectif général une meilleure compréhension de la réponse de l'océan Austral aux changements climatiques. Ici, la stratégie a consisté à utiliser les variations spatiales de productivité océanique entre des secteurs de l'océan Subantarctique, situés à l'Est et à l'Ouest d'un méridien passant par la Tasmanie, comme un analogue d'évolutions temporelles potentielles. En plus de l'étude des stocks et des flux d'éléments et de matières, indispensable à la compréhension de la région, ce projet a été basé sur deux approches originales :*

- *des expériences de perturbation par des taux élevés de CO<sub>2</sub>, en mésocosme, réalisées à différentes stations de la campagne, à bord du navire ;*
- *le développement de paléo-proxys géochimiques et écologiques, nécessaires à la compréhension de la productivité océanique passée.*

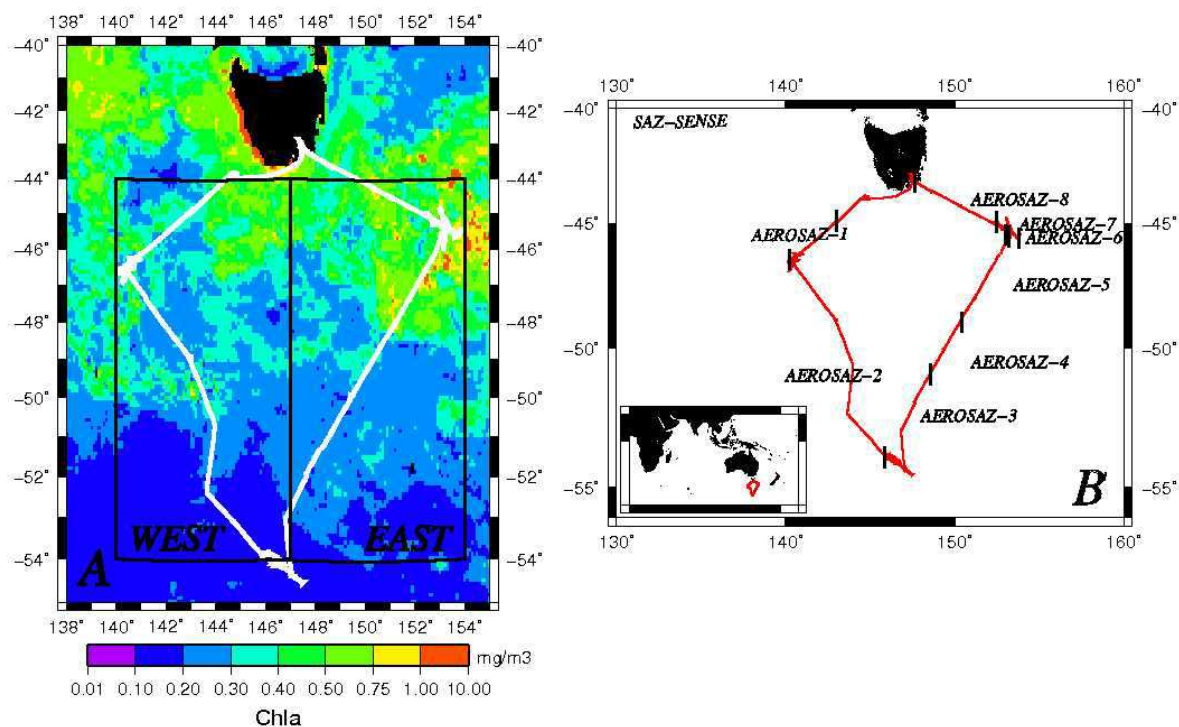
*Ce projet, coordonné en Australie, a réuni des scientifiques d'Australie et de Nouvelle-Zélande, mais aussi des États-Unis et de l'Europe (Royaume-Uni, France, Belgique, et Pays-Bas).*

*Site Web : <http://www.cmar.csiro.au/datacentre/saz-sense/>*

Cette campagne a eu pour objectif essentiel la compréhension du mécanisme responsable de la formation d'une biomasse supérieure dans la zone subantarctique à l'Est qu'à l'Ouest d'un méridien passant par la Tasmanie (Figure III.13(A)). Le dépôt atmosphérique de poussières issues des déserts australiens a été évoqué comme cause. D'autres mécanismes de fertilisation ont été étudiés au cours de cette campagne : les apports du plateau continental australien par les tourbillons du courant Est-australien ou encore le transport vertical à partir des sédiments marins du « *Tasman rise* ». D'autres hypothèses ont également été étudiées, notamment les différences d'écosystème dues à des apports plus importants d'eaux subtropicales, plus chaudes, à l'Est.

Cette campagne est récente ; le premier meeting scientifique permettant la synthèse des résultats a eu lieu en novembre 2007. En conséquence, le mécanisme le plus probable, responsable de la différence de biomasse, n'est pas encore clairement établi.

Quelqu'en soit la portée pour la compréhension des différences de biomasse, les aérosols prélevés lors de cette campagne présentent ici un intérêt particulier, car parmi les zones échantillonnées, elle est



**Figure III.13 :** (A) Parcours de la campagne SAZ-SENSE sur une carte indiquant les concentrations moyennes de Chl a (janvier et février 2007) mesurées par MODIS. [<http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml>] (B) Carte des échantillons d'aérosols collectés au cours de la campagne SAZ-SENSE.



**Figure III.14 :** Photo du collecteur placé sur le pont supérieur du Aurora Australis lors de la campagne SAZ-SENSE

la seule de l'hémisphère Sud sous l'influence directe d'une source importante de particules minérales : les déserts australiens.

### 2.3.2. ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage a été réalisé à l'aide du deuxième collecteur (voir chapitre II), mis au point au LOV. La campagne SAZ-SENSE en a constitué le premier déploiement. La configuration des filtres utilisée lors des campagnes précédentes a été conservée, soit pour chaque prélèvement : 2 filtres Zefluor® et 2 filtres en polycarbonate.

Le navire océanographique *Aurora Australis* est utilisé pour des campagnes de mesures météorologiques en mer par le *Bureau of Meteorology* du gouvernement australien. Le bateau est donc bien équipé pour les prélèvements atmosphériques ; le

collecteur a pu être placé sur le pont supérieur, à côté des instruments météorologiques (Figure III.14), à un endroit où les perturbations aérodynamiques dues à la superstructure du bateau sont minimales.

La campagne SAZ-SENSE a permis de réaliser huit prélèvements. Peu de prélèvements ont pu être faits lors de la première partie du parcours, à l'Ouest de la Tasmanie, car au cours d'une importante tempête la girouette initialement prévue pour l'asservissement du collecteur a été détruite. Le collecteur a dû être reprogrammé pour être asservi à la girouette du bateau dont les données ont été transmises par le réseau interne du bateau. La répartition des échantillons collectés est présentée sur la figure III. 13(B), et diverses informations relatives à l'échantillonnage dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 : Caractéristiques des échantillons collectés durant la campagne SAZ-SENSE.**

Échantillon	Début				Fin				Temps d'échantillon <sup>1</sup> (en jours)	Temps de pompage <sup>2</sup> (en jours)
	Date	Heure	Latitude	Longitude	Date	Heure	Latitude	Longitude		
AeroSAZ-1	2007-01-20	01:35	-44.9°	143.04°	2007-01-24	05:35	-46.5°	140.2°	4.23	0.91
AeroSAZ-2	2007-01-24	05:35	-46.5°	140.2°	2007-02-01	05:01	-53.98°	145.85°	7.97	0.77
AeroSAZ-3	2007-02-01	06:00	-53.98°	145.85°	2007-02-07	09:35	-50.98°	148.55°	6.14	1.28
AeroSAZ-4	2007-02-07	09:40	-50.98°	148.55°	2007-02-08	22:10	-48.98°	150.4°	1.52	1.01
AeroSAZ-5	2007-02-08	22:10	-48.98°	150.4°	2007-02-10	09:26	-45.5°	153°	1.46	0.87
AeroSAZ-6	2007-02-11	01:30	-45.55°	153.2°	2007-02-14	04:15	-44.94°	152.5°	3.11	1.46
AeroSAZ-7	2007-02-14	04:15	-44.94°	152.5°	2007-02-17	01:45	-45.62°	153.8°	2.89	1.10
AeroSAZ-8	2007-02-17	01:50	-45.62°	153.8°	2007-02-18	19:20	-43.24°	147.62°	1.72	1.02

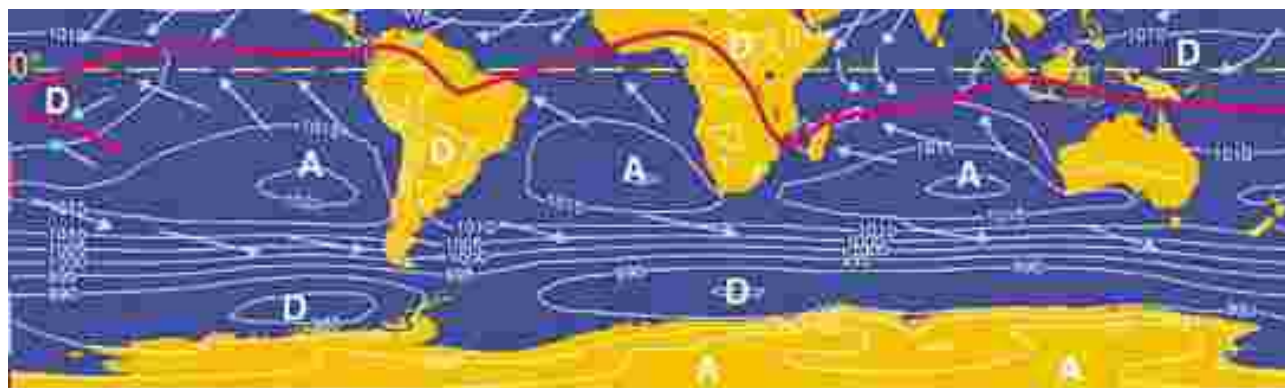
1 : On entend par « temps d'échantillon » l'intervalle de temps pendant lequel les filtres sont en place dans le collecteur, quelque soit son mode de fonctionnement.

2 : On entend par « temps de pompage » l'intervalle de temps pendant lequel les pompes sont activées, et les aérosols collectés sur les filtres.

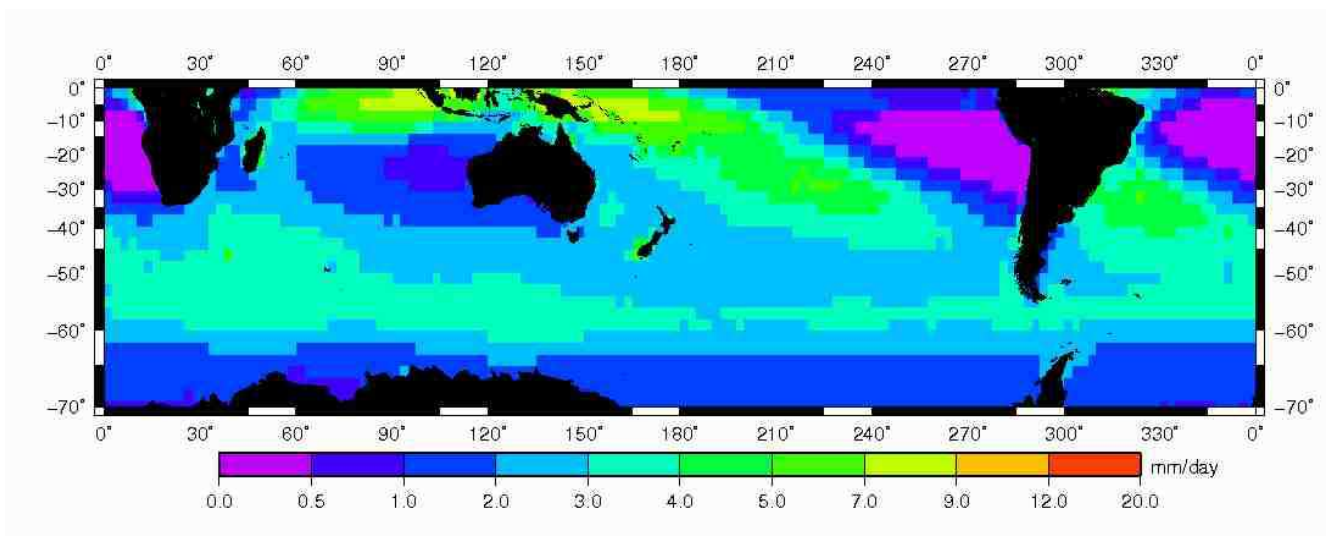
## 2.4. ÉTUDE DU TRANSPORT DE POUSSIÈRES VERS LES ZONES OCÉANIQUES DE L'HÉMISPHERE SUD

### 2.4.1. DONNÉES GÉNÉRALES

La circulation atmosphérique générale dans l'hémisphère Sud est présentée sur la figure III.15. Au niveau des zones tempérées, chacun des bassins océaniques présente de larges anticyclones. Au Nord de ces anticyclones, les masses d'air sont déplacées d'Est en Ouest en convergeant vers les zones intertropicales. Entre les anticyclones subtropicaux et les dépressions qui circulent le long du continent Antarctique, règne une zone de vents d'Ouest violents, constituant les légendaires 40<sup>èmes</sup> rugissants et 50<sup>èmes</sup> hurlants. La géographie de l'hémisphère Sud fait que dans cette bande de latitude, sur d'immenses étendues, les masses d'air ne rencontrent aucun continent ; d'où une circulation des masses d'air, sans obstacle, sur de très grandes distances. **Le transport de matière par ces masses d'air est un modèle unique pour l'étude des transports à longue distance.**



**Figure III.15** : Carte de l'hémisphère Sud présentant pour un mois de janvier climatologique les isobares à la surface de l'océan, la circulation générale des masses d'air et la position de la zone de convergence inter-tropicale (source: Météo-France).



**Figure III.16** : Valeur moyenne des précipitations au dessus des océans de l'hémisphère Sud entre 1979 et 2005 en mm/j (Source GPCP: <http://cics.umd.edu/~yin/GPCP/main.html>).

La figure III.16 montre les valeurs moyennes des précipitations dans l'hémisphère sud. La bande des 50<sup>èmes</sup> constitue une zone de précipitations régulières et importantes. Au niveau des latitudes tempérées, les différents bassins océaniques présentent une grande disparité entre l'Est et l'Ouest. Ceci est particulièrement vrai pour le bassin du Pacifique Sud. A l'Est de ce bassin se trouve la zone de convergence pacifique, caractérisée par de fortes précipitations.

Enfin, pour compléter cet aperçu général sur l'hémisphère Sud, il est important d'évoquer les zones d'émission de poussières minérales. Ces zones géographiques sont caractérisées par une forte aridité, mais également par une morphologie qui permet le soulèvement des poussières par le vent. D'après une étude extensive d'images TOMS, *Prospero et al. [2002]* ont défini les zones-sources de poussières sur les trois continents de l'hémisphère Sud :

- L'Australie (en particulier le grand bassin artésien du centre) est, par sa surface, la source de poussières minérales la plus importante de l'hémisphère, une source néanmoins relativement faible par rapport à son aridité extrême. De nombreux scientifiques sont impliqués dans l'étude de la variabilité de cette source bien connue, dont la production est maximale au printemps austral et en été austral [*Prospero et al., 1989 ; McTainsh et al., 1998*]. Par ailleurs, d'après les observations sur la fréquence des soulèvements de poussières en Australie, une étude récente des variations inter-annuelles [*Mackie et al, sub*] montre que l'importance de cette source est liée à la sécheresse de continent australien.
- L'Amérique du Sud présente deux zones indépendantes d'émission de poussières minérales : (1) la Patagonie, vers 38°S, avec des sources permanentes d'altitude, une variabilité saisonnière et une production maximale au printemps austral [*Gaiero et al., 2003*], et (2) l'Altiplano, beaucoup plus au Nord, vers 20°S, qui est une source faible et peu documentée.
- Le Sud de l'Afrique compte deux sources de poussières minérales, de petite taille, vers 20°S : l'une située au Botswana, l'autre en Namibie. Leur variabilité saisonnière est relativement fluctuante [*Picketh et al., 1999*].

Le transport atmosphérique de poussières se situe à une échelle de temps bien inférieure à celle des échanges inter-hémisphériques. En effet, dans la zone de convergence inter-tropicale l'échange de masses d'air est faible. On peut donc considérer que seules les sources de l'hémisphère Sud sont à prendre en considération dans une étude du transport et des flux atmosphériques dans cet hémisphère.

#### 2.4.2. ANALYSE DES DONNÉES IN SITU DE LA LITTÉRATURE ET MODÈLES

Le transport atmosphérique du fer dans l'hémisphère Sud est peu documenté par rapport à l'hémisphère Nord. Les études se basent généralement sur des mesures effectuées uniquement sur des îles ou en zone côtière continentale.

A notre connaissance, il n'existe pas de mesures du dépôt atmosphérique, ni de caractérisation d'aérosols, pour la zone couverte par le programme BIOSOPE. Curieusement, le Sud-Est Pacifique n'a pas été étudié, alors que l'océan Pacifique en soi a été au coeur du programme SEAREX (*Sea-Air Exchange*

*Program*) [Duce, 1989], un des plus grands programmes d'étude des interactions de matière océan-atmosphère. Au cours des années 1980-90, une vingtaine de stations de mesure d'aérosols ont été déployées sur des îles dispersées dans le Pacifique (dont sept dans le Pacifique Sud). Si le Sud-Est Pacifique n'a pas été étudié, des extrapolations à partir des données du programme livrent néanmoins quelques indications sur le dépôt de poussières dans cette aire géographique. Deux sont importantes pour la zone BIOSOPE :

- l'Australie représente la principale, sinon la seule source d'aérosols minéraux pour cette zone [Prospero et al., 1989] ; cette indication a depuis été appuyée par différents modèles de dépôt de poussières minérales [Luo et al., 2003, Tanaka et Chiba, 2006] ;
- les mesures effectuées à l'Est de la zone d'étude SEAREX (sites de mesure à Rarotonga et à Samoa), proche de l'Ouest de la zone BIOSOPE, montrent des concentrations très faibles de poussières minérales ( $<0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Mackie et al. [rév.] montrent que l'activité de la source australienne a été faible durant les années du programme SEAREX, et également pendant l'année de la campagne BIOSOPE.

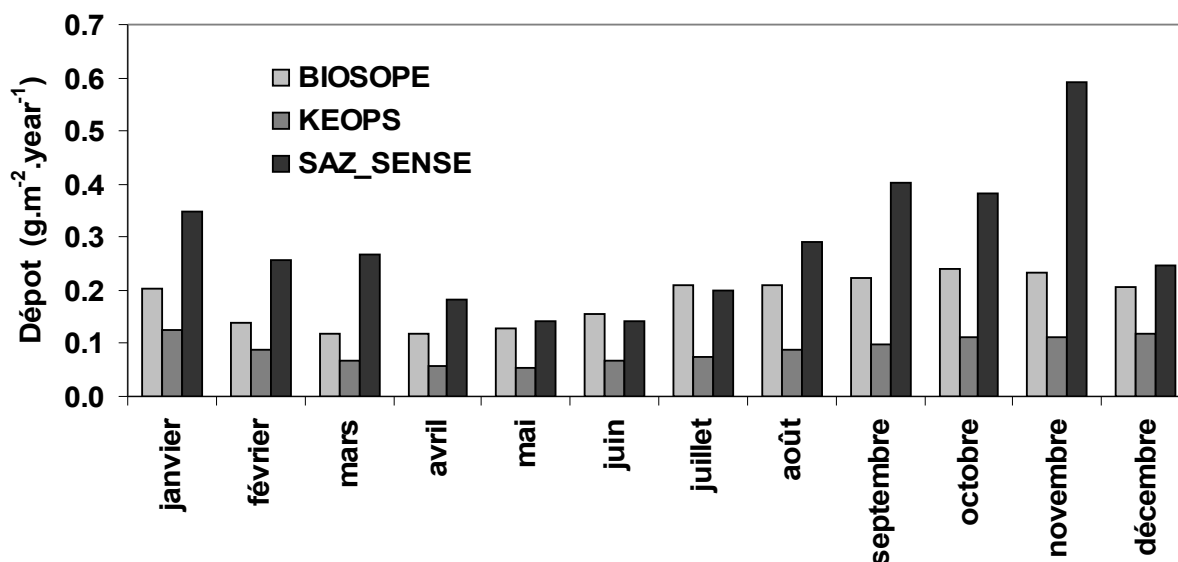
Concernant la zone de la campagne KEOPS (océan Austral, secteur Indien), il existe des données qui ont été acquises sur l'île Amsterdam, distante de  $10^\circ$  au Nord et de  $10^\circ$  à l'Est de la zone KEOPS. Un suivi des aérosols a été réalisé au cours des années 1980 [Ezat et Dulac, 1995] et a permis de détecter la présence de particules d'origine minérale ayant voyagé sur de longues distances. Par ailleurs, une étude extensive de rétro-trajectoires pour l'île Amsterdam [Miller et al., 1993] a conclu que les masses d'air qui arrivent sur l'île proviennent, avec de loin la plus forte probabilité, des masses d'air qui circulent à grande vitesse dans la zone des 40<sup>èmes</sup> et des 50<sup>èmes</sup>. Par ailleurs, la probabilité la plus forte d'un transport à partir du Sud de l'Afrique se situerait pendant les mois de l'hiver austral, au moment où l'activité des sources africaines est certainement la plus faible. Cependant, il est à noter que les masses d'air océaniques issues de la ceinture australe influencent certainement plus encore la circulation dans le secteur de Kerguelen.

Enfin, concernant la zone de l'océan Austral située au Sud de la Tasmanie, le soulèvement de poussières australiennes et leur transport jusqu'à la mer de Tasmanie ont été démontrés aussi bien dans les sédiments marins [Hesse, 1994 ; Kawahata, 2002] que lors de prélèvements effectués en Nouvelle-Zélande [McGowan et al., 2005]. Ces études indiquent un transport vers le Sud-Est de l'Australie, susceptible d'entraîner un dépôt sur l'océan Austral. De plus, plusieurs études portant sur les aérosols ont eu lieu à l'observatoire de l'Organisation Météorologique Internationale au Cap Grim (au Sud de la Tasmanie) qui fonctionne depuis plus de trente ans. Des mesures effectuées par la *Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences (RSMAS)* de l'université de Miami ont mis en évidence des valeurs maximales de poussières minérales au printemps et en été austral.

En dehors de ces quelques indications, les seules données connues pour ces zones océaniques inexplorées, et portant sur le dépôt de poussières minérales, sont celles issues des modèles globaux de poussières décrits en introduction. L'ensemble de ces modèles indique que ces zones océaniques reçoivent des dépôts faibles par rapport à ceux observés dans l'hémisphère Nord. La figure III.17,



calculée à partir d'un composite de modèles [Mahowald et al., 2005], montre pour les trois zones ici étudiées les valeurs du dépôt climatologique.



**Figure III.17** : Données climatologiques du dépôt de poussières minérales pour les zones BIOSOPE (210-290°E, 8-35°S), KEOPS (68-78°E, 49-54°S) et SAZ-SENSE (140-153°E, 43-54°S) à partir d'un composite de modèles [Mahowald et al., 2005] (exprimées en g.m<sup>-2</sup>.année<sup>-1</sup>).

Cette figure montre que pour chacune de ces trois zones, le maximum de dépôt se situe durant les mois de l'été et du printemps austral, ce qui concorde avec les données d'activité des sources de l'hémisphère Sud, décrites précédemment. On observe, tout au long de l'année, une variabilité faible des flux de dépôt pour les zones BIOSOPE et KEOPS, et une variabilité plus élevée pour la zone SAZ-SENSE.

#### 2.4.3. ANALYSE DE RÉTRO-TRAJECTOIRES

Une étude systématique de rétro-trajectoires sur une période de deux ans, entre septembre 2004 et septembre 2006, a été effectuée, à trois points sur le parcours de la campagne BIOSOPE (BIO-O, BIO-C, BIO-E), à un point au centre de la zone KEOPS, et à trois points sur la zone SAZ-SENSE (SAZ-O, SAZ-C, SAZ-E). Le point d'arrivée est, pour tous les points, situé à 100 m d'altitude.

Les trois zones-sources décrites précédemment sont définies dans une grille à partir des informations fournies par Prospero et al. [2002]. Les rétro-trajectoires sont calculées sur dix jours. Pour chaque rétro-trajectoire sa probabilité de passage sur une des trois zones-sources est déterminée. Bien qu'il soit généralement admis que les rétro-trajectoires perdent beaucoup de leur fiabilité au-delà de quelques jours (4-5 jours) de simulation, l'étude d'un grand nombre de rétro-trajectoires doit permettre de mettre en évidence les zones-sources prédominantes de manière fiable, car ces trois zones-sources sont géographiquement très distinctes les unes des autres. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.7.

**Tableau III.7 : Fréquence (en %) entre septembre 2004 et août 2006 de rétro-trajectoires passant au dessus de zones-sources définies.**

Source	Temps (heures)	BIO-O <sup>a</sup>	BIO-C <sup>b</sup>	BIO-E <sup>c</sup>	KEOPS <sup>d</sup>	SAZ-O <sup>e</sup>	SAZ-C <sup>f</sup>	SAZ-E <sup>g</sup>
AUS <sup>h</sup>	-24	0	0	0	0	0	0	0
	-48	0	0	0	0	2.5	0	0.7
	-72	0	0	0	0	2.2	0.6	1.5
	-96	0	0	0	0	1.5	0.6	1.6
	-120	0	0	0	0	0.7	0.9	1.8
	-144	0	0	0	0	0.5	0.7	0.6
	-168	0	0	0	0.41	0.6	0.5	0.6
	-192	0	0	0	0.55	0.2	0.2	0.5
	-216	0	0	0.12	1.1	0.1	0.1	0.4
	-240	0	0	0.12	1.1	0.1	0.1	0.2
AMS <sup>i</sup>	-24	0	0	0	0	0	0	0
	-48	0	0	1.9	0	0	0	0
	-72	0	0	2	0	0	0	0
	-96	0	0	1.1	0	0	0	0
	-120	0	0	0.9	0	0	0	0
	-144	0	0	0.5	0.41	0	0	0
	-168	0	0	0.7	0.41	0	0	0
	-192	0	0	0.1	0.96	0	0	0
	-216	0	0	0.2	1.37	0	0	0
	-240	0	0	0	1.92	0	0	0
AFR <sup>j</sup>	-24	0	0	0	0	0	0	0
	-48	0	0	0	0	0	0	0
	-72	0	0	0	0	0	0	0
	-96	0	0	0	0	0	0	0
	-120	0	0	0	0	0	0	0
	-144	0	0	0	0	0	0	0
	-168	0	0	0	0	0	0	0
	-192	0	0	0	0	0	0	0
	-216	0	0	0	0	0	0	0
	-240	0	0	0	0	0	0	0

a : position -140°E / -9°N / 100m

b : position -107°E / -27°N / 100m

c : position -76°E / -33°N / 100m

d : position 73°E / -51°N / 100m

e : position 140°E / -45,5°N / 100m

f : position -147°E / -54°N / 100m

g : position -153°E / -46,5°N / 100m

h : source australienne, définie dans la grille: 15°S / 35°S / 150°E / 130°E

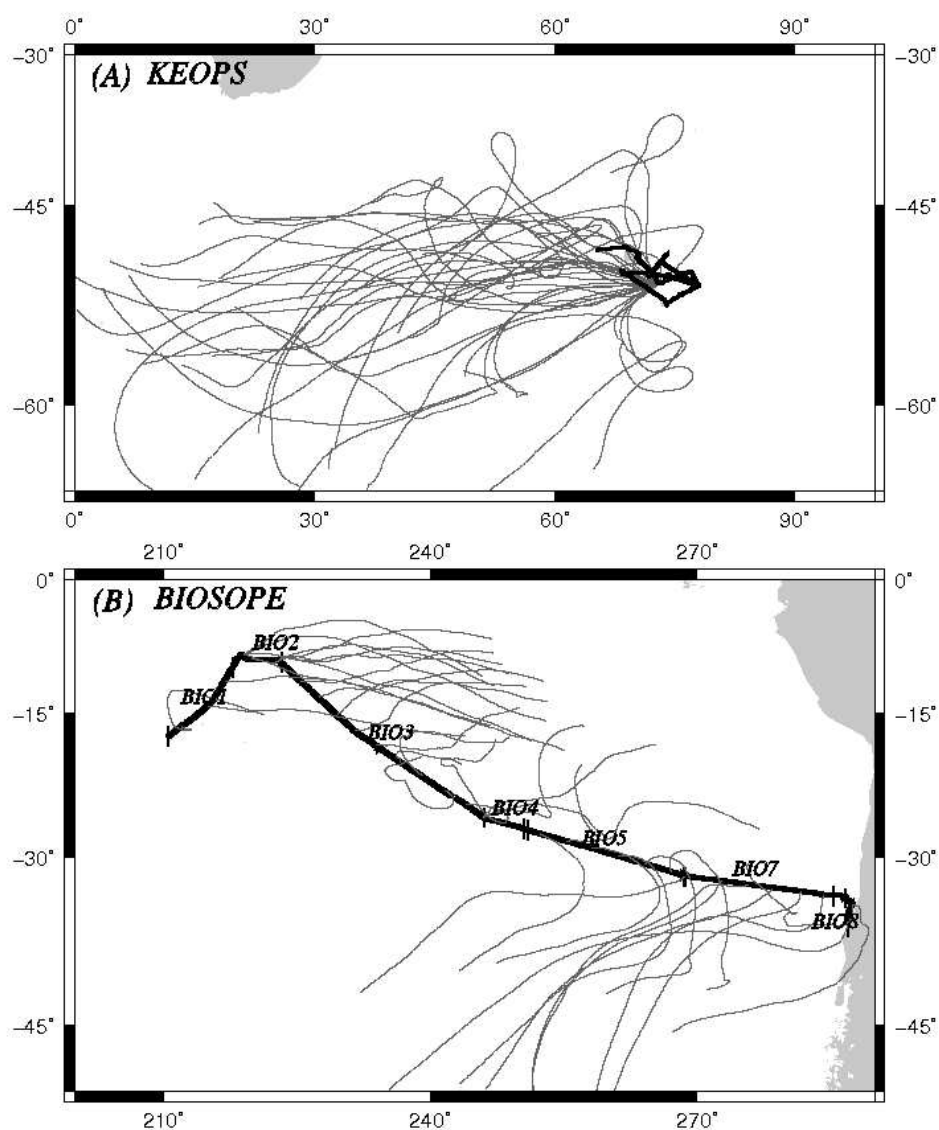
i : source d'Amérique du Sud, définie dans la grille: 20°S / 55°S / -55°E / -72°E

j : source d'Afrique du Sud définie dans la grille: 15°S / 27°S / 15°E / 30°E

**Selon ces calculs, la zone Ouest et le centre de la zone BIOSOPE sont traversés exclusivement par des masses d'air qui NE SONT PAS passées au dessus de zones émettrices de poussières 10 jours avant leur arrivée.** Il n'y a que pour les zones Est de la zone BIOSOPE (BIO-E), proches des côtes de l'Amérique du Sud, qu'une faible partie des trajectoires est passée au dessus des sources de poussières d'Amérique du Sud. L'étude de rétro-trajectoires ne montre donc aucun effet direct

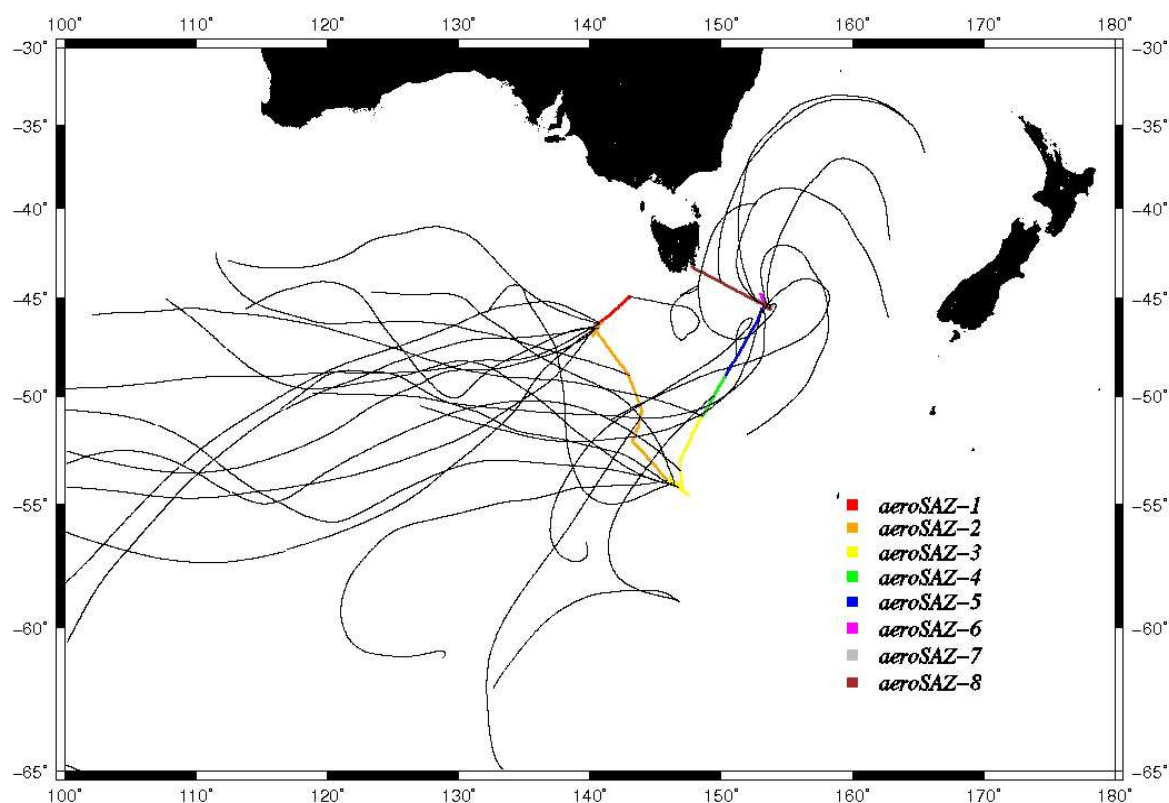
de la source australienne sur la zone de BIOSOPE. Les masses d'air qui ont traversé des zones susceptibles de les enrichir en poussières minérales doivent donc voyager pendant plus de 10 jours pour atteindre la gyre du Sud-Est Pacifique. Cette tendance est illustrée en figure III.18(B) qui montre les rétro-trajectoires des masses d'air échantillonnées au cours de la campagne BIOSOPE. Tout au long de la campagne, les masses d'air n'ont pas été en contact avec une source de poussières. Seul pour le dernier échantillon (BIO8), proche des côtes chiliennes, les masses d'aires ont été susceptibles de s'enrichir en particules le long des côtes chiliennes.

Pour la zone KEOPS, une très faible partie des rétro-trajectoires est passée au dessus de zones-sources. Ces trajectoires sont le plus souvent passées sur les zones-sources de l'Amérique du Sud (ce qui représente un transport de plus de 15 000 km), mais - dans certains cas - peuvent être passées au



**Figure III.18** : Rétro-trajectoires à 5 jours de masses d'air (A) au point 51,5°S et 73°E à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne KEOPS, et (B) au point de la position du bateau à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne BIOSOPE. Sources : Figure 5, Wagener et al. [2008]

dessus des sources australiennes (Tableau III.7). **Si on considère les trajectoires de masses d'air au cours de la campagne (Figure III.18(A)), aucune masse d'air échantillonnée n'a été au contact d'une des trois zones-sources de poussières définies 10 jours avant leur arrivée au point d'échantillonnage.**

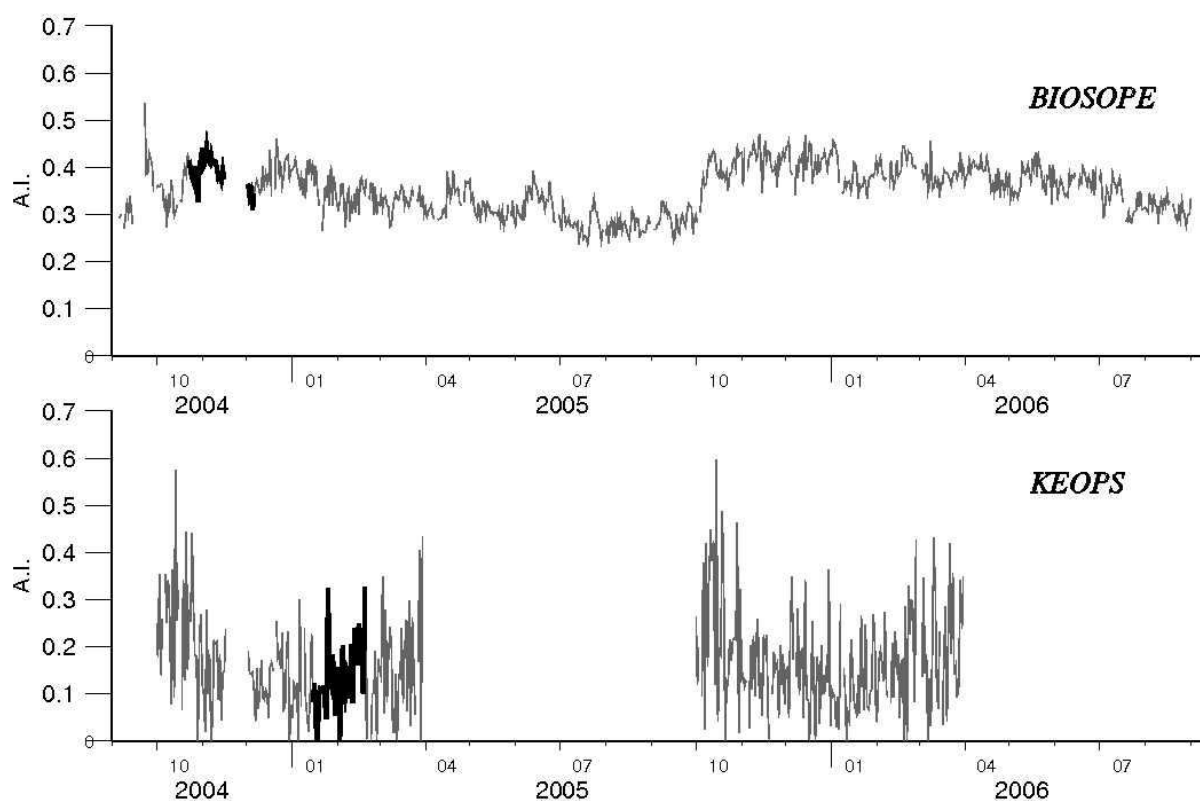


**Figure III.19** : Rétro-trajectoires de masses d'air au point de la position du bateau à 12 h TU pour chaque journée d'échantillonnage durant la campagne SAZ SENSE.

Enfin pour la zone SAZ-SENSE, à chacun des points pris en considération, seules les sources australiennes semblent avoir pu enrichir les masses d'air en particules. Il est à noter que les calculs de rétro-trajectoires n'ont pas permis de mettre en évidence des différences significatives entre le transport de poussières vers l'Est ou vers l'Ouest de la zone SAZ-SENSE, alors qu'elle est nettement plus faible au Sud de cette zone (Tableau III.7). En figure III.19 ne sont représentées que les rétro-trajectoires jusqu'au jour -3 durant la période de la campagne en mer. Cette figure montre que, selon les calculs de rétro-trajectoires, aucune des masses d'air échantillonnées n'est passée directement au dessus d'un continent (ce qui ressort également des calculs jusqu'au jour -10). Il est à noter que pour les points situés à des latitudes supérieures à -45° les trajectoires présentent une forte probabilité d'être issues d'un secteur Nord-Est, alors que pour les points situés au Sud de cette latitude, les trajectoires présentent une forte probabilité d'être issues d'un secteur Sud-Ouest. **Dans ce dernier cas, elles témoignent d'un transport à très longue distance au dessus de l'océan Austral.**

#### 2.4.4. DONNÉES ISSUES DU CAPTEUR OMI

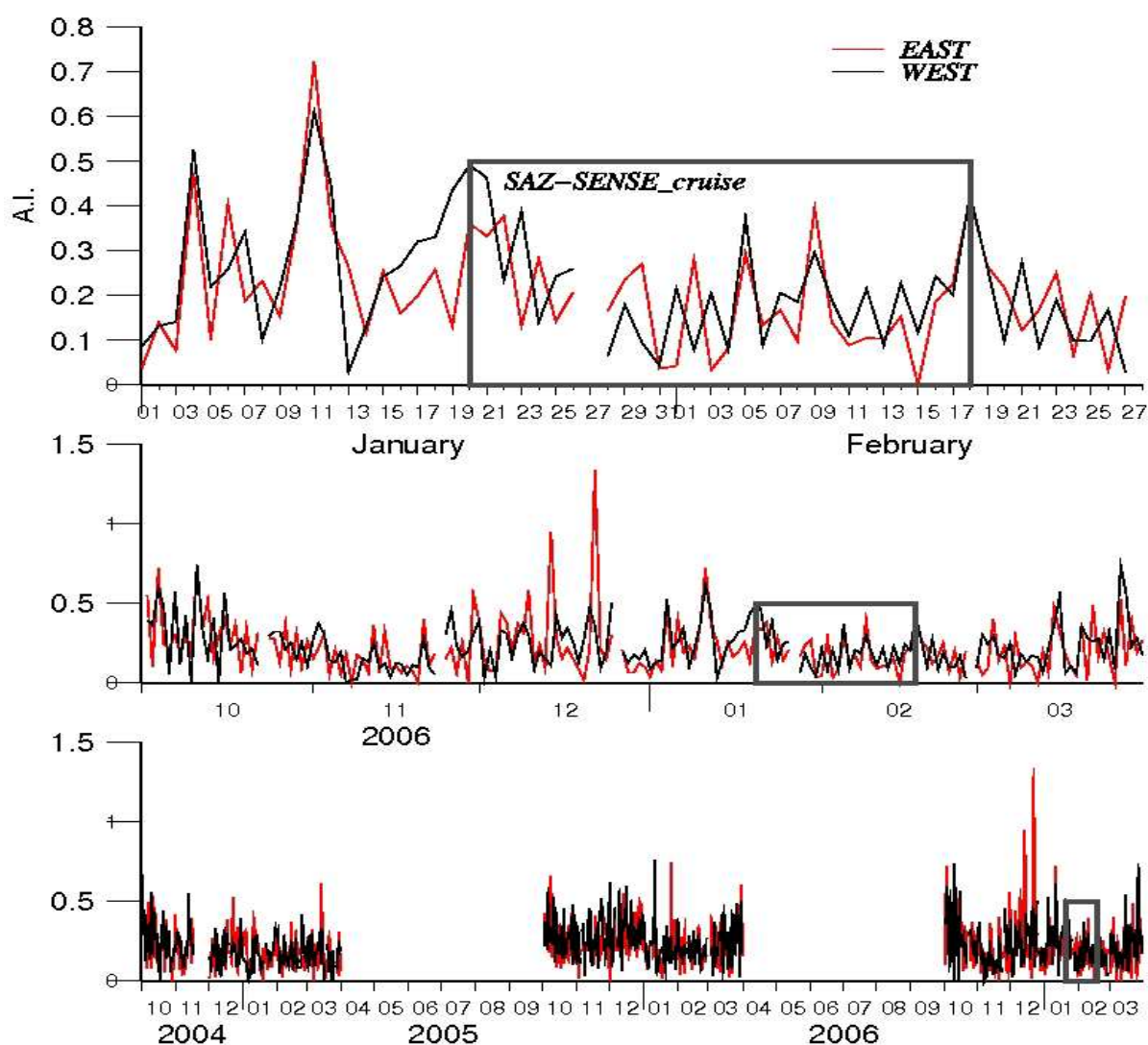
Le capteur OMI a été présenté dans l'encadré III.3. Les données d' *Aerosol Index* issues du capteur OMI ne sont pas utilisables durant l'hiver austral à une latitude supérieure à  $-45^\circ$ . Pour la zone KEOPS, seule les données entre octobre et mars sont exploitées. **L'observation des images d' *Aerosol Index* durant la période des campagnes BIOSOPE et KEOPS ne permet pas de mettre en évidence d'événement particulier de poussières susceptibles d'avoir été transportées au dessus des deux zones étudiées.** De plus la figure III.20, indiquant les variations des moyennes d'AI sur les zones étudiées au cours des deux années comprenant les deux campagnes en mer, montre que les valeurs d'AI au cours des périodes échantillonnées ne sont pas significativement différentes (voir article, chapitre IV) de l'ensemble des valeurs des deux années étudiées. Les valeurs de la zone BIOSOPE semblent indiquer une légère saisonnalité, avec des valeurs maximales au cours du printemps et de l'été austral en accord avec l'activité des sources affectant les zones échantillonnées. Lors de la campagne KEOPS, deux valeurs sont légèrement plus élevées que les autres sans que ceci puisse être directement relié à un événement particulier de transport de poussières.



**Figure III.20 :** Série temporelle des données d'index d'aérosol (capteur OMI) pour les « aires » KEOPS (68°E/78°E/48°S/54°S) et BIOSOPE (10°W/73°W/8°S/38°S) entre septembre 2004 et septembre 2006. Les valeurs correspondant aux périodes des campagnes en mer sont indiquées en gras.

Pour la zone de la campagne SAZ-SENSE, une remarque préliminaire s'impose : l'Australie est marquée durant l'été austral par d'importants feux de biomasses, et une forte émission d'aérosols. Il s'agit d'aérosols absorbants, qui peuvent constituer une part importante du signal OMI. Les informations fournies par le capteur OMI ne peuvent donc pas être interprétées pour cette zone uniquement en termes de poussières d'origine minérale. Cependant, en combinant ces informations avec les images satellites des côtes australiennes dans le domaine visible (*Image True Color* du capteur SeaWiFS : <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/browse.pl>), et les estimations d'un modèle d'aérosols pour le continent australien (modèle NAAPS - *Navy Aerosol Analysis and Prediction System* : <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>), les situations qui correspondent réellement à un soulèvement de poussières désertiques, et non à des fumées de feux de forêts, peuvent être reconnues.

Comme signalé pour la campagne KEOPS, seules les valeurs fournies entre le 1<sup>er</sup> octobre et le 31 mars des années 2004, 2005, 2006 et 2007 sont prises en compte. La zone de la campagne SAZ-SENSE

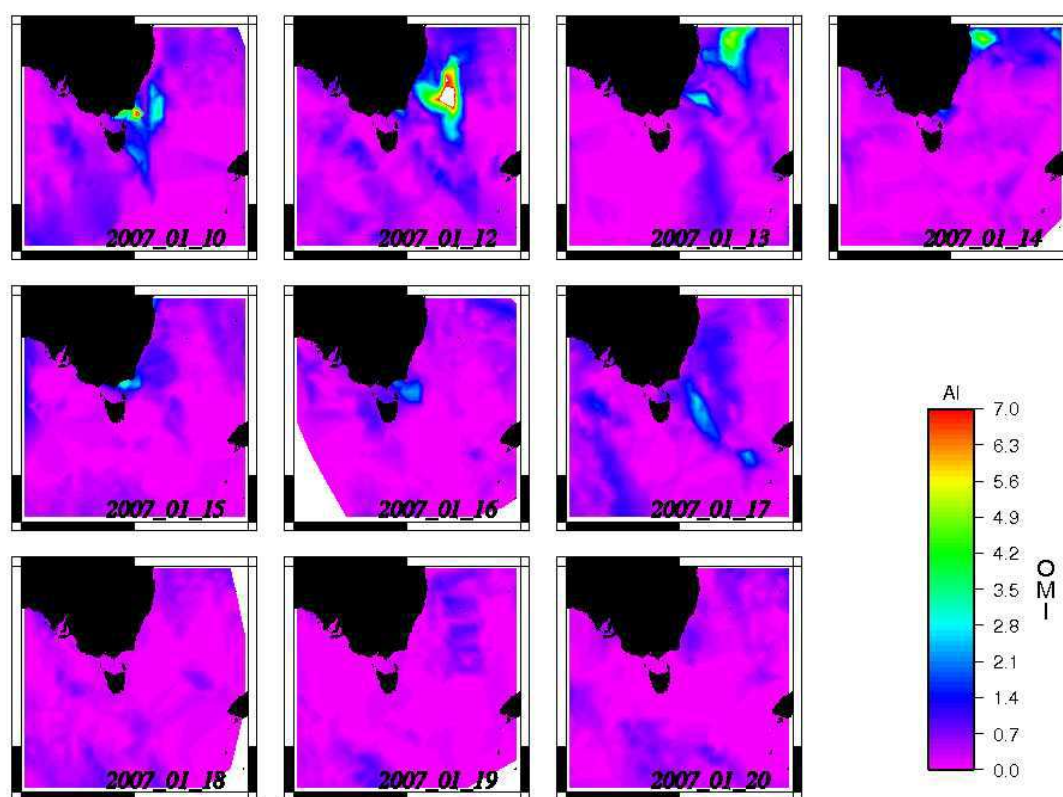


**Figure III.21** : Série temporelle des données d'index d'aérosol pour les aires « Ouest » (en noir) et « Est » (en rouge) de la région SAZ-SENSE entre septembre 2004 et mars 2007.

est découpée en deux aires : une aire « Est » (43°S / 54°S - 147°E / 153°E) et une aire « Ouest » (43°S / 54°S - 140°E / 147°E) pour retrouver les éventuelles différences de dépôt atmosphérique entre les deux aires. La figure III.21 illustre ces données à trois échelles de temps.

Considérées dans leur ensemble, ces deux séries temporelles présentent une variabilité plus importante de l'index d'aérosol que les séries temporelles pour les zones BIOSOPE et KEOPS. Les séries OMI indiquent, pour les deux aires, « Ouest » et « Est », plusieurs valeurs moyennes supérieures à 0,7. Sur les trois années d'observation, les valeurs de l'aire « Est » sont légèrement - mais pas significativement ( $n = 512$ ) - plus élevées que celles de l'aire « Ouest ». On note que l'été austral 2006-2007 correspond à des valeurs élevées d'index d'aérosol, avec deux événements marquants en décembre (correspondant à des événements importants de feux de biomasse).

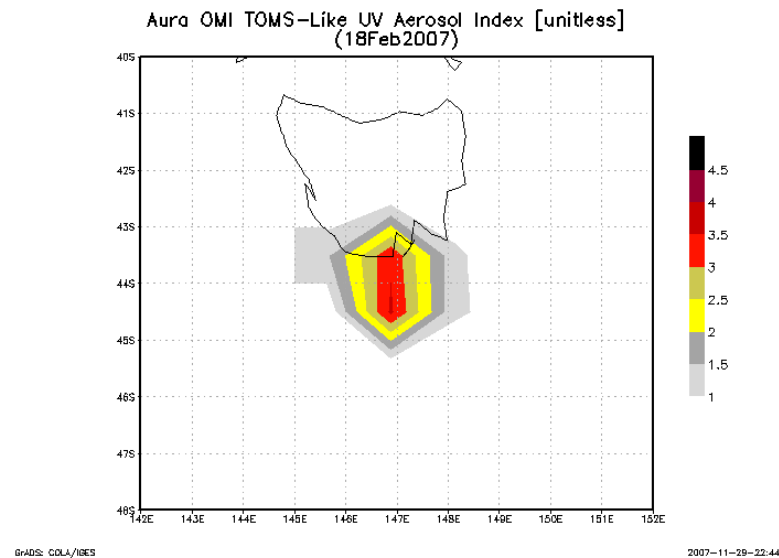
Plus proche de la période de la campagne SAZ-SENSE, on observe des valeurs particulièrement élevées le 11 janvier 2007, soit 10 jours avant le début de la campagne. Ces valeurs élevées répondent à des feux de biomasse sur la côte Sud-Est australienne. Cependant, pour cette même période, entre le 12 et le 15 janvier 2007, **plusieurs indices indiquent un soulèvement de poussières désertiques australiennes**, susceptibles d'être transportées vers le Sud. Cet événement est calculé par le modèle NAPS. Précédant la campagne de quelques jours, il est illustré ici par une série de cartes d'index d'aérosol, captées par OMI entre le 10 et le 20 janvier 2007 (Figure III.22).



**Figure III.22** : Carte des valeurs d'index d'aérosol de l'instrument OMI entre le 10 et le 20 janvier 2007 au Sud Est de l'Australie témoignant de l'émission d'aérosols absorbants.

Source : <http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/>

Pendant la période de la campagne SAZ-SENSE, le signal OMI ne montre pas d'événement de poussières important ; l'index d'aérosol reste inférieur à 0,5. Les valeurs les plus élevées (toujours inférieures à 0.5) se retrouvent au premier et au dernier jour de la campagne. La valeur élevée du premier jour, qui se retrouve de façon diffuse sur toute la zone SAZ-SENSE, correspond vraisemblablement aux résidus des événements de poussières, illustrés en figure III.22. A l'opposé, la valeur élevée du dernier jour de la campagne correspond à un « *patch* » important, issu de la Tasmanie (Figure III.23). L'instrument Terra/MODIS (source: <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>) indique à cette date des foyers de feu sur le territoire tasmanien ; l'index plus élevé correspond donc à des fumées de feux de biomasse. Enfin, les 5 et 9 février 2007, les valeurs sont aussi légèrement plus élevées, sans raison évidente.



**Figure III.23 :** Carte des valeurs d'index d'aérosol de l'instrument OMI, le 18 février 2007 indiquant un important panache au Sud de la Tasmanie.  
Source : <http://acdisc.sci.gsfc.nasa.gov/Giovanni/omi/>

### 3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Ce chapitre a permis de montrer que:

- L'échantillonnage mis en place au Cap Ferrat a permis de collecter des aérosols ayant subi deux influences : l'influence des poussières émises par le désert saharien, transportées au dessus de la Méditerranée, et l'influence des importantes sources de particules d'origine anthropique le long de la côte méditerranéenne.
- L'échantillonnage à la station DYFAMED, au cours d'une année, a permis de collecter des eaux de mer, représentatives de divers niveaux trophiques du milieu marin, avec des situations productives, des situations oligotrophes et des situations de fort mélange hivernal.
- L'échantillonnage d'aérosols dans les océans de l'hémisphère Sud a permis de collecter des aérosols représentatifs de particules transportées sur de très longues distances au dessus de l'océan.



- Quelques échantillons collectés dans l'hémisphère Sud semblent également avoir subi l'influence directe de particules émises par diverses sources anthropiques et naturelles de l'hémisphère Sud : émissions continentales des côtes chiliennes, feux de biomasse australiens, soulèvements de poussières minérales australiennes.

Les deux prochains chapitres vont tenter de répondre à la problématique posée au chapitre I, en utilisant ces échantillons:

- Le chapitre IV sera entièrement dédié à la détermination de la nature et des concentrations des échantillons d'aérosol collectés au dessus des zones échantillonnées dans l'hémisphère Sud.
- Des expériences de dissolution sur les échantillons prélevés dans le cadre de deux des campagnes dans l'hémisphère Sud, ainsi que sur ceux collectés au Cap Ferrat, permettront de mieux comprendre les processus gouvernant le devenir dans l'océan de surface du fer associé aux particules atmosphériques. Cela fera l'objet du chapitre V.

## **IV. NOUVELLES ESTIMATIONS DE L'EXPORTATION DE POUSSIÈRES MINÉRALES VERS LES OCÉANS DE L'HÉMISPHERE SUD**

L'hémisphère Sud présente un intérêt particulier pour une étude du dépôt de poussières atmosphériques à la surface des océans. Alors qu'il est plus largement couvert d'océans, cet hémisphère ne connaît qu'un faible dépôt de poussières par rapport à l'hémisphère Nord. Il a été montré au chapitre précédent que ceci est lié, d'une part à la rareté des sources de poussières minérales, d'autre part à une circulation atmosphérique défavorable à leur transport vers certaines zones, très étendues. L'étude du dépôt atmosphérique sur les océans de l'hémisphère Sud est d'autant plus importante qu'il est le siège de larges zones HNLC, susceptibles d'avoir une réponse biogéochimique importante à un « forçage » par le dépôt de poussières minérales. Par ailleurs, l'étude du dépôt de fer sur cet hémisphère souffre d'un manque de données *in situ*, quantitatives en ce qui concerne les aérosols, qualitatives en ce qui concerne la nature des poussières, ce qui gêne, entre autre, la validation des modèles globaux de dépôt de poussières à la surface des océans de cet hémisphère.

Dans ce contexte, les objectifs de ce chapitre sont :

- de fournir une description physico-chimique des aérosols dans les zones étudiées dans ce travail ;
- de quantifier les flux de fer atmosphérique vers ces zones ;
- d'estimer la validité de ces flux sur une plus grande échelle spatiale et temporelle et de les comparer avec des estimations antérieures ;
- d'appréhender quelques conséquences de ces estimations sur la biogéochimie océanique.

Le plan suivi pour ce chapitre est le suivant :

- les résultats obtenus au cours des deux premières campagnes en mer (BIOSOPE et KEOPS) ont fait l'objet de l'article « *Revisiting Atmospheric Dust Export to the Southern Hemisphere Ocean: Biogeochemical Implications* », accepté pour publication dans la revue *Global Biogeochemical Cycles* ; cet article constituera la première partie du chapitre ;

- les résultats obtenus au cours de la campagne SAZ-SENSE n'ont pas été inclus dans l'article pour des raisons chronologiques, mais comme ils sont dans la continuité des données qui y sont exposées et qu'ils en sont largement complémentaires, ils seront discutés en deuxième partie de ce chapitre ;
- dans la troisième partie, les conclusions portant sur l'ensemble du travail effectué dans l'hémisphère Sud seront exposées.

## **1. REVISITING ATMOSPHERIC DUST EXPORT TO THE SOUTHERN HEMISPHERE OCEAN: BIOGEOCHEMICAL IMPLICATIONS**

*article soumis le 28 mars 2007*

*Accepté pour publication le 28 novembre 2007*

*à GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*

### **1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS**

Les concentrations en aérosol sont peu documentées pour l'hémisphère Sud. Une description chimique et physique des particules de poussières minérales collectées à bord de navires océanographiques dans le Sud-Est Pacifique (SEPS) et dans l'océan Austral (SOKS) est présentée ici. Les concentrations en poussières minérales sont de  $6,1 \pm 2,4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour SEPS et de  $13,0 \pm 6,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour SOKS. Les flux de poussières minérales, dérivés de ces concentrations, sont de  $9,9 \pm 3,7 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  pour SEPS et de  $38 \pm 14 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  pour SOKS et on montre qu'ils sont représentatifs des flux réels dans ces régions. Les dépôts de poussières et de fer sont jusqu'à deux ordres de grandeur inférieurs aux estimations antérieures. Une carte du dépôt de poussières minérales sur l'ensemble de l'hémisphère Sud est proposée après incorporation des mesures *in situ* dans un modèle de poussières minérales. Cette étude confirme que le dépôt de poussières minérales n'est pas la source essentielle du fer dans les larges zones HNLC de l'océan Austral.

### **1.2. ARTICLE**

## Revisiting atmospheric dust export to the southern hemisphere ocean: Biogeochemical implications

Thibaut Wagener<sup>1</sup>, Cécile Guieu<sup>1</sup>, Rémi Losno<sup>2</sup>, Sophie Bonnet<sup>1,3</sup>, Natalie Mahowald<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer, UMR 7093, CNRS, BP08 06238 Villefranche sur mer, France

<sup>2</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, CNRS, Faculté des Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

<sup>3</sup> Now at : University of Southern California, Wrigley Institute for Environmental Studies, Los Angeles, CA 90089-0371, USA

<sup>4</sup> National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO 870302, USA

Running Title: Dust over the southern hemisphere ocean.

Manuscript number: 2007GB002984

### Abstract:

Aerosol concentrations in the southern hemisphere are largely under-sampled. This study presents a chemical and physical description of dust particles collected on board research vessels in the South East Pacific (SEPS) and the Southern Ocean (SOKS). Concentrations of dust were  $6.1 \pm 2.4 \text{ ng.m}^{-3}$  for SEPS and  $13.0 \pm 6.3 \text{ ng.m}^{-3}$  for SOKS. Dust fluxes, derived from those concentrations, were  $9.9 \pm 3.7 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  for SEPS and  $38 \pm 14 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  for SOKS, and are shown to be representative of actual fluxes in those areas. Dust and iron deposition are up to two orders of magnitude lower than former predictions. A map of dust deposition on the southern hemisphere is proposed by incorporating those *in-situ* measurements into a dust model. This study confirms that dust deposition is not the dominant source of iron to the large High Nutrient Low Chlorophyll Southern Ocean.

### 1. Introduction

Dust, by affecting marine productivity, the radiative budget of Earth and precipitation patterns, is a significant and recognized factor in forcing global climate [Jickells *et al.*, 2005]. It has come to be viewed as the main external source of iron for large oceanic areas [Duce and Tindale, 1991, Fung *et al.*, 2000]. Iron limits oceanic productivity in high nutrient, low chlorophyll (HNLC) waters [e.g., Martin *et al.*, 1988; de Baar *et al.*, 2005; Boyd *et al.*, 2007] and (co)limit nitrogen fixation in some low nutrient, low chlorophyll (LNLC) waters [e.g., Mills *et al.*, 2004], thus there has recently been a considerable impetus to understand and estimate dust deposition at the global scale. Dust models [e.g., Luo *et al.*, 2003; Tegen *et al.*, 2002; Ginoux *et al.*, 2004] simulate dust emission, transport and deposition to calculate dust fluxes on the global scale. Global biogeochemical models have been developed using atmospheric iron derived from those dust models [e.g., Moore *et al.*, 2004; Parekh *et al.*, 2006; Aumont and Bopp, 2006]. To assess the ability of these models in

simulating the Earth system, model outputs must be compared against field data. However, collecting aerosols over remote oceanic areas remains a difficult task, mainly because of contamination issues upon sampling [Duce, 1989]. In the southern hemisphere, dust deposition is much lower than in the northern hemisphere due to the scarcity of continental sources [Mahowald *et al.*, 2005]. For open ocean regions in the southern latitudes, only very limited data are available [Jickells and Spokes, 2001; Witt *et al.*, 2006]. Due to their (micro)nutrient limitation, those areas receiving very low atmospheric deposition are likely to respond strongly to changes in atmospheric deposition [Mahowald *et al.*, 2005].

Dust deposition is a highly episodic phenomenon, in particular in areas close to important sources [Jickells and Spokes, 2001]. Prospero *et al.* [2002], using an extensive study of TOMS images, gives a description of global dust sources. Only three important sources are described for the southern hemisphere: (a) Australia is the most important source, essentially the Great Artesian basin, although it is noticeably small compared to the aridity of this continent. (b) In Southern Africa two small but persistent sources are described close to 20°S, one in Botswana and the other one in Namibia. (c) In South America, two distinct source areas are persistent: the Altiplano in the north and Patagonia in the south.

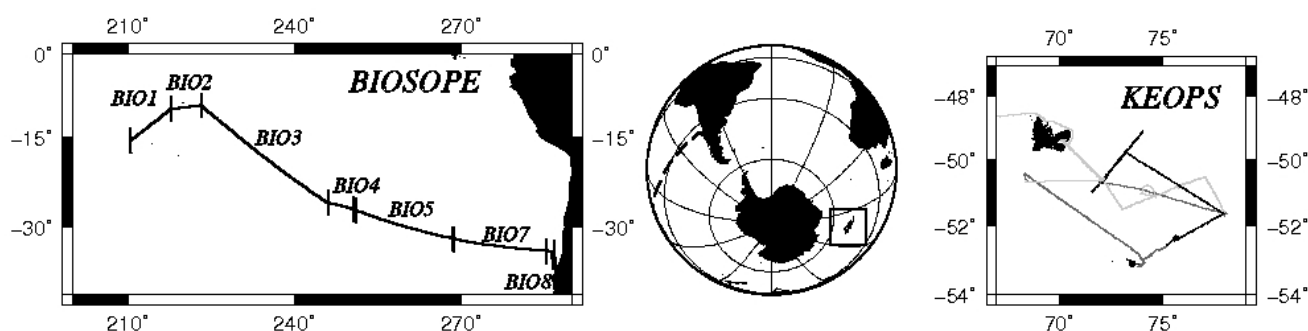
This paper focuses on dust deposition in two distinct remote oceanic areas of the southern hemisphere that are unexplored regarding *in-situ* aerosols measurements. (1) The Southern Ocean area was sampled south of Kerguelen Island, between 49°S and 54°S. Atmospheric circulation in this area is characterized by persistent and important winds driving air masses from west to east. (2) The South East Pacific was sampled over a long longitudinal transect. Although aerosols have been extensively sampled/studied in the Pacific during the SEAREX experiment [Duce, 1989], this large province of the South Pacific Ocean has not been explored so far. The main characteristic for South East Pacific atmospheric circulation is the presence of a permanent anticyclone. The predominate circulation is the anti-cyclonic winds around this high pressure system with sub-tropical easterly winds north of this area and wind fields lying parallel to the South American coast on the eastern side of the basin [Merril, 1989]. Both studied areas have atmospheric circulation patterns which would tend to preclude them from receiving continental dust.

The present study aims at (1) describing chemical and physical features of aerosols collected in the South East Pacific and the Southern Ocean, (2) providing associated dust and iron fluxes and (3) comparing these fluxes with existing estimations of atmospheric and bottom up iron fluxes within biogeochemical perspectives.

## 2. Methods

### 2.1. Sampling

Aerosol samples were collected during two cruises: (1) The BIOSOPE cruise (*Biogeochemistry and Optics South Pacific Experiment*) took place along a 8000 km transect through the South East Pacific from 24 October to 11 December 2004 from Tahiti (French Polynesia) to Concepción (Chile) [Claustre *et al.*, *sub*]. During this cruise, 7 aerosol samples were collected, labelled from BIO1 to BIO8 (BIO6 missing). (2) The KEOPS cruise (*KErguelen: compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water*) took place in the southern Ocean, south of the Kerguelen Island from 10 January to 20 February 2005 [Blain *et al.*, 2007].



**Figure IV.1 : Cruise tracks and location of aerosol sampling.**

During this cruise, 6 aerosol samples were collected, labelled from K2 to K7. Cruise tracks and sampling areas are presented on figure IV.1. Details on sampling schedule are provided as auxiliary material.

Aerosols were collected on four separate 47 mm diameter filters (two 0.4  $\mu\text{m}$  porosity polycarbonate - Osmonics and two Teflon 0.5  $\mu\text{m}$  - Zefluor, Pall Corp.) at about 1  $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  pumping rate. The cumulative amount of pumped air was recorded using volumetric counters. Polycarbonate filters were devoted to particle analyses by Transmission Electronic Microscope (TEM). Teflon filters were devoted to chemical analysis. They were cleaned by filtering 100 mL of a 0.2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dilution of ultra pure hydrochloric acid (Merck Suprapur grade) in Milli-Q water and then rinsed with 200 mL of Milli-Q water. Filters were stored in acid-cleaned Petri dishes.

Sampling aerosols on board a research vessel obviates contamination from local lithogenic resuspension. However, the main contamination source for aerosol sampling on a ship (in addition to regular activities on board research vessels) is smoke from the engine exhaust stack. Knowing the low dust levels to be encountered in this study, the samples were protected from this possible contamination by (1) collecting only air masses without any mixing with ship exhausts and (2) protecting the samples when collecting was not possible. To do so, a “box” was designed to achieve an integrative sampling during cruise, together with an efficient protection of the samples during intermediary non-sampling periods. The box was attached on the front deck of the ship to a 7 m high mast during the BIOSOPE campaign and 2 m high during the KEOPS campaign. Local wind speed and direction was continuously monitored close to the sampling box using a wind vane/anemometer. Depending on the wind conditions, the sampling box operated either in “protection” or “sampling” mode. “Sampling” mode was defined as the period when air was pumped through the filters to collect aerosols. “Protection” mode was defined as the period when pumping through the filters was stopped and clean filtered air (99.99%) was blown with a moderate flow (in order to avoid particle removal) over the filter holders. “Sampling” mode was activated only if wind was oriented in a  $120^\circ$  open angle upwind at a speed higher than 2  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . In addition, the ‘sampling’ mode could not be switched from protected mode before a waiting time of 3 minutes. The device switched into protected mode or reset waiting time, immediately if wind conditions were out of the range defined in sampling mode. Wind conditions were averaged above one second. In addition, an optical particle counter (MET-ONE 2400) was continuously recording

particle concentrations and numbers were averaged over one minute period whatever the sampling mode conditions. The optical particle counter showed no cut in particulate sizes due to aerodynamic effects when comparing distributions in and out of the sampling device. Particle counts demonstrated the efficiency of the sampling device in the protection mode. Furthermore, during both cruises, a “blank” of the sampler was determined by placing filters for three days in the collector switched on “protection” mode.

## 2.2. Determination of Aluminium concentration

A wavelength dispersive X-ray Fluorescence (XRF) spectrometer Phillips PW24004 with a 4kW Rh X-Ray tube was used to perform elemental analyses. XRF is a multi-elementary method, but only major sea salts elements and aluminium were above detection limits on the collected samples. Only aluminium (Al) concentrations are presented in this paper. Al was measured on  $K\alpha$  line using a PE002 crystal, 40 kV and 50 mA electron excitation beam, an angle of  $2\theta = 144.86^\circ$  with a background measurement at  $-1.08^\circ$  offset. Triplicates (each counting duration = 50 s) were measured and averaged. Calibration filters were performed by depositing respectively 1, 2 and 3 - 10  $\mu$ L drops of a 1 g.L<sup>-1</sup> Al solution stock on a polycarbonate membrane. Once dried, the calibration filters were set at the surface of the same type of Teflon Filters as the ones used for the samples to simulate a thin layer deposit. Direct deposition of solution on the Teflon filters gives no reliable results because of the repulsive interactions between Teflon and water. Thin layer measurement conditions have been assumed for both calibration and sample filters. The area of the X-ray beam was smaller than the deposition area of the samples, and the deposition area was different between samples and standards. Therefore a geometric correction had to be performed. The geometric correction factor was inferred from an inter calibration correlation on major sea salt elements (Na, Ca and Mg) between XRF measurements and inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer (after acid digestion) measurements. The detection limit for the Al analyses was determined by blank dispersion and found to be 5 ng per filter. The relative uncertainty on sample measurements was ca. 16%.

## 2.3. Particle description and size distribution

The aim of microscopic observations was to describe the collected particles and determine their size distribution, in particular for dust. A Transmission Electronic Microscope (JEOL 100CXII) coupled with a micro-analyzer (PGT - dispersion spectrometry of X-Ray Energy - EDX) was used following these analytical conditions: accelerating voltage = 100 kV, tilt angle in the direction of detector =  $35^\circ$ , accumulation time = 60 - 200 s, focused beam size = 0.3  $\mu$ m. The filters were prepared following a protocol adapted from *Gaudichet et al. [1986]*. 1/8 of the sample was cut with a new and clean scalpel. This piece of filter was coated with a carbon layer and directly transferred onto a copper electron microscope grid (diameter: 3.05 mm, 200 mesh of 6400  $\mu$ m<sup>2</sup> each) by dissolving the filter substrate under suction with chloroform. For each grid, 15 squares were observed randomly with TEM. Particles were identified, counted and analyzed to identify the lithogenic particles. Because of the extremely low numbers of particles detected (often less than five on each sample), observations have been extended to several samples by pooling together the available data. The TEM observations of sample BIO 1 to BIO 7 were merged together as a representative observation of the South East Pacific called South East Pacific Sample (SEPS) and the observations of all the samples of the KEOPS cruise were merged together as a representative observation of the Southern Ocean called Southern Ocean - Kerguelen Sample (SOKS).

## 2.4. Other supporting data

### 2.4.1. Ozone Monitoring Instrument data

A.I. values were extracted for each daily gridded data (L3-[NASA]) during the cruise periods for the corresponding areas ( $150^{\circ}\text{W}/73^{\circ}\text{W}$  /  $37.5^{\circ}\text{S}/8.5^{\circ}\text{S}$  for SEPS and  $68.125^{\circ}\text{E}/78.125^{\circ}\text{E}$  /  $53.5^{\circ}\text{S}/48.5^{\circ}\text{S}$  for SOKS). The A.I. for both investigated areas and period was compared with the complete set of data available from the OMI instrument (September 2004–September 2006). For SOKS, due to its high latitude location, winter-time values (April to September) have been eliminated from this study due to probable sub pixel cloud problems.

The absorbing Aerosol Index (A.I.) of the Ozone Monitoring Instrument (OMI) was used as a tool to assess atmospheric dust variability over both sampled areas, in order to better understand how representative the concentration data taken during this cruise was for the seasonal average. A.I. positive values measure absorbing aerosols, such as dust and smoke particles [Herman *et al.*, 1997; Prospero *et al.*, 2002; Ginoux and Torres, 2003]. Inherent problems to the A.I. have been described for the detection of high latitude or low altitude aerosols [Herman *et al.*, 1997], which may particularly be a problem for the KEOPS area.

### 2.4.2. Air mass back-trajectories

Air mass trajectories are commonly used by atmospheric chemists as an approach to determine the potential origin of sampled aerosols. Here, air mass back trajectories have been calculated using the HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated trajectory from the NOAA Air Resource Laboratory) model [Draxler and Rolph, 2003] with reanalyzed archived meteorological data (FNL).

Trajectories were calculated at four different heights within the atmospheric boundary layer (10, 100, 500 and 1000 m) up to 120 hours back. The trajectory at 10 m was representative of the air at the sampling height during the cruise. The heights of 1000 and 500 m were approximations of the upper limits of the marine boundary layer during the day and at night respectively [Witt *et al.*, 2006]. For SOKS, every 24 hours from January 10, 2005 to February 20, 2005, a trajectory was calculated with a finishing point in the center of the area ( $51.5^{\circ}\text{S}-73^{\circ}\text{E}$ ). For SEPS cruise (which took place over a broader area), for each sampling day, a trajectory was calculated with a finishing point at the position of the ship at 12h UTC.

Moreover, from September 2004 to August 2006, trajectories were calculated up to 240 hours back every 24 hours for two finishing points at 100 m: (1) In the middle of SOKS area ( $51.5^{\circ}\text{S}-73^{\circ}\text{E}$ ) and (2) in the middle of SEPS area ( $27^{\circ}\text{S}-263^{\circ}\text{E}$ ). Three simplified dust source areas were defined: Australia (between  $-15^{\circ}\text{N}/-35^{\circ}\text{N}$  and  $150^{\circ}\text{E}/130^{\circ}\text{E}$ ), South America (between  $-20^{\circ}\text{N}/-55^{\circ}\text{N}$  and  $-55^{\circ}\text{E}/-72^{\circ}\text{E}$ ) and South Africa (between  $-15^{\circ}\text{N}/-27^{\circ}\text{N}$  and  $15^{\circ}\text{E}/30^{\circ}\text{E}$ ). The frequency of trajectories crossing these three areas was determined at 24 hours intervals. It has to be noted that the error on trajectory determination is increasing at each step of the calculation and thus the error on 10 days trajectories might be important. Nevertheless, they could still give an indication on preferential dust sources to the sampled areas.



### 2.4.3. Dust Model data

Dust model outputs from the model described in detail in *Mahowald et al.* [2002], *Luo et al.* [2003] and *Mahowald et al.* [2003] were used for this study. The dust entrainment and deposition were simulated for four size bins following the Dust Entrainment and Deposition module [Zender et al., 2003]. Transport was simulated by the Model of Atmospheric Transport and Chemistry (MATCH) [Mahowald et al., 1997] using National Center for Environmental Prediction / National Center for Atmospheric Research winds, which are a combination of model and observations [Kistler et al., 2001]. Some systematic discrepancies have been pointed out for this dataset in the Southern Hemisphere [Dell'Aquila et al., 2007]. The ability of the model to capture the climatology of dust was examined in detail in *Luo et al.* [2003] and the interannual and daily variability was examined in *Mahowald et al.* [2003], *Hand et al.* [2004] and *Luo et al.* [2005]. The exact same model set up and simulations were extended from those studies into 2005 for comparison to the observations of this paper for the correct days and years. References to the results of the model are referred hereafter as Lm (Luo model).

Data from global Lm were extracted for our studied areas as following: (1) for the SEPS area, Lm values were averaged over all pixels corresponding spatially and temporally to the cruise track and (2) for the SOKS area, Lm values were averaged from 49°S/68°W to 54°S/78°W for the months of January and February. For dust concentrations, values were averaged in the first atmospheric layer of the model for the months of the cruises (pressure value: 995 hPa, which correspond to surface concentration). For dust deposition, climatological values from Lm and from a composite of three dust models [Mahowald et al., 2005] were used.

In order to provide a new estimate of dust deposition to the open ocean of the southern hemisphere, we combined our data with Lm output. Simulations were conducted for the period from March 2004 to March 2005 (with the first month used for spin up) only with the southern hemisphere sources (Australia, South Africa and South America). The minimum of difference between the *in-situ* concentration and the average of the model surface concentration (for SOKS and SEPS) has been optimized using a cost function in order to obtain a correction factor for each source.

## 3. Results

**Table IV.1 : Aluminium concentrations (in ng.m<sup>-3</sup>) in the collected aerosols for both cruises.**

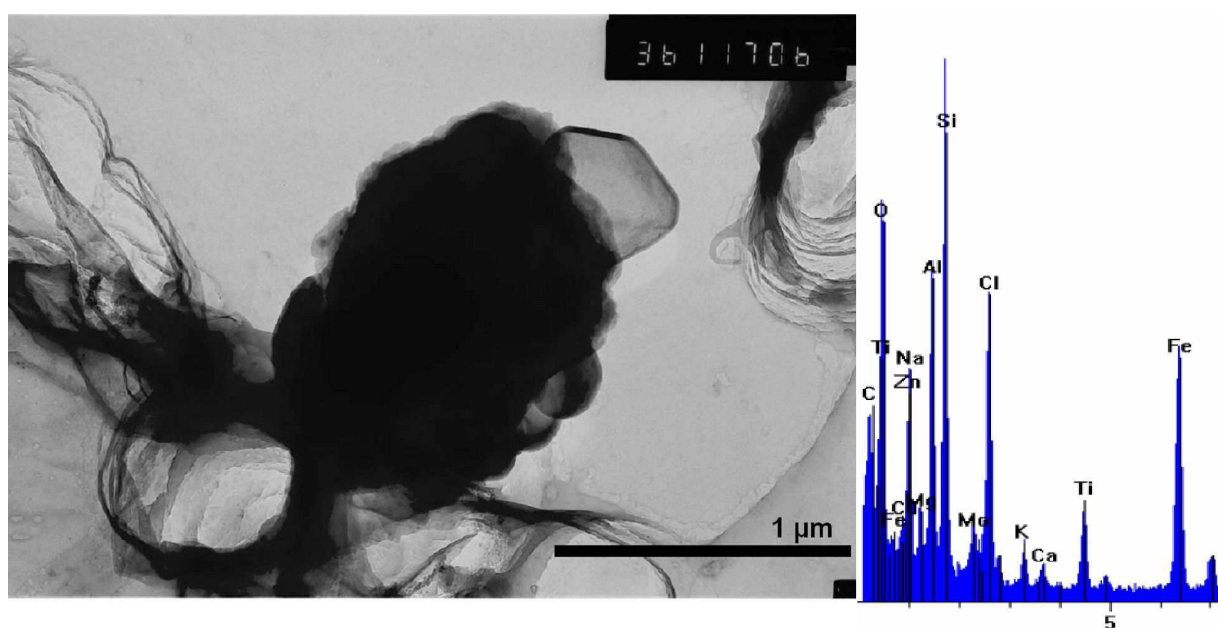
South East Pacific (BIOSPE-SEPS)16,98		Southern Ocean (KEOPS-SOKS)	
Sample	Al Conc	Sample	Al conc
BIO 1	0.30 ± 0.05	K 2	1.23 ± 0.19
BIO 2	0.40 ± 0.06	K 3	1.75 ± 0.23
BIO 3	0.83 ± 0.12	K 4	0.59 ± 0.09
BIO 4	0.45 ± 0.07	K 5	0.50 ± 0.08
BIO 5	0.47 ± 0.07	K 6	1.23 ± 0.19
BIO 7	0.37 ± 0.06	K 7	0.68 ± 0.10
BIO 8	19.0 ± 3.0		
Mean (BIO1-BIO7)		Mean ± SD	
± SD	0.47 ± 0.19		1.00 ± 0.49

### 3.1. Aluminium concentrations

Al concentrations for all collected samples are reported in Table IV.1. Close to the Chilean coast, Al concentration was 40 times higher than elsewhere in the study region. This value is significantly different from the other concentration values (t-test,  $\alpha = 0.05$ ,  $\nu = 7$ ). The variability (assessed here by the Coefficient of variation - CV) was low between BIO1 to BIO7 (CV = 40%) with regard to the broad area it represents. For KEOPS, the variability between samples was higher (CV = 47%). However, for both areas the variability was low enough to allow to pool together the observations of TEM. Globally, Al concentrations were not significantly different between SEPS (BIO8 not included) and SOKS areas (t-test,  $\alpha = 0.05$ ,  $\nu = 12$ ). Al was under detection limit of the XRF method for the blank filters collected on both cruises.

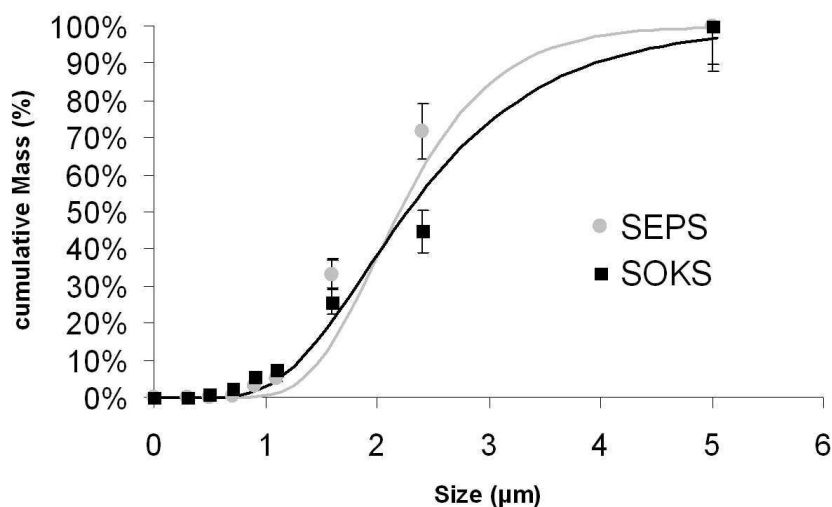
### 3.2. TEM observations and grain size distribution of dust

For all samples (BIO8 not included), only three types of particles were observed by TEM: (1) the major part of all collected material was “sea salt” particles, (2) then calcium sulphate (presumably Gypsum), known to originate from marine sources [Andreae *et al.*, 1986], and (3) silicate particles - typical of terrigenous sources - which represented less than 0.1 % of the observed particles. Internal mixing of silicate particles with sea salt was observed (Figure IV.2). Microscopic analysis coupled to microanalysis showed that silicate particles (i.e. dust) contained iron and aluminium (Figure IV.2). They were the only particles able to transport iron over those remote oceanic areas. No particles were observed with TEM on the “blank” filters.



**Figure IV.2 : Electron microphotograph and EDX spectra of a silicate particle internally mixed with sea salt collected on sample BIO2 during the BIOSOPE cruise.** The EDX spectra correspond to a measurement with the beam focused on the border of the silicate particle.

Mass size distribution (MSD) for SEPS and SOKS are reported on Figure IV.3. A mono-modal integrated normal distribution was used to fit the data following the method from Dulac *et al.* [1989]. The Mass Median Diameters (MMD) and the geometric standard deviation ( $\sigma$ ) were 2.20  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_{\text{SEPS}}$ : 1.36) for SEPS and 2.27  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_{\text{SOKS}}$ : 1.54) for SOKS. Both distributions were not significantly different (t-test,  $\alpha = 0.05$ ,  $\nu = 39$ ).



**Figure IV.3 : Cumulated mass size class distribution by TEM for both cruises.**  
Error-bars represent the square root of the number of counted particle in each size class.

### 3.3. Estimated dust concentrations and fluxes

**Table IV.2 : Concentrations of dust determined in this study compared to literature values (in  $\text{ng.m}^{-3}$ ).**

	<i>In-situ</i> (This study)		<i>In-situ</i> (Literature)		Model (Lm)
SEPS	Al FX $\pm$ SD <sup>a</sup>	$6.1 \pm 2.4$	American samoa <sup>c</sup>	20	$340 \pm 203$
	TEM <sup>b</sup>	3.2 - 7.4	Raratonga <sup>c</sup>	110	
SOKS	Al FX $\pm$ SD <sup>a</sup>	$13.0 \pm 6.3$	Amsterdam Island <sup>d</sup>	120	$156 \pm 23$
	TEM <sup>b</sup>	6.9 - 15.4	Antarctic peninsula <sup>e</sup>	2	

<sup>a</sup>: Values assessed with mean aluminium concentration determined by XRF (See Method)

<sup>b</sup>: Values assessed with TEM observations(See Method)

<sup>c</sup>: [Prospero *et al.*, 1989]

<sup>d</sup>: [Ezat and Dulac, 1995]

<sup>e</sup>: [Dick, 1991]

<sup>f</sup>: Values from Lm (See text)

Dust concentrations (Table IV.2) were calculated by two independent methods: (1) Al concentration measured by XRF on each aerosol sample was averaged for each cruise. By assuming that Al is only transported by dust (supported by TEM observations) and represents 7.7% in mass of terrigenous particles [Wedepohl, 1995], a dust concentration was calculated. (2) The size and number of particles transporting iron was determined by TEM observations on a fraction of filter and those numbers were then extrapolated to the whole filter. By assuming that dust particles had a shape between half spherical and spherical [Ezat and Dulac, 1995] and a density of  $2300 \pm 300 \text{ kg.m}^{-3}$ , a dust concentration was calculated. By using method 1, dust concentrations were  $6.1 \pm 2.4 \text{ ng.m}^{-3}$  for SEPS and  $13.0 \pm 6.3 \text{ ng.m}^{-3}$  for SOKS. By using method 2, dust concentrations were between 3.2 and  $7.4 \text{ ng.m}^{-3}$  for SEPS and between 6.9 and  $15.4 \text{ ng.m}^{-3}$  for SOKS.

Though only Al concentrations are presented in this manuscript, XRF analysis have clearly pointed out the dominance (>99%) of elements from sea salt origin on the collected aerosol. Al from sea salt origin (calculated with a Al/Na ratio in seawater of  $9.10^{-8}$  – Na and Ca concentrations are provided as auxiliary material) represents less than 0.2 % of total Al on the filters. This large dominance of sea salt particles is also supported by TEM observations. However, the estimated dust concentrations from a very small number of particles (less than 0.1 % of the observed particles) are reliable because the same numbers were obtained from two independent methods. Such determinations were possible due to the use of this sampling device which excluded local ship contamination and therefore allowed a confidence in the observed particles by TEM.

**Table IV.3 : Estimated dust fluxes over both areas.**

Area	BIO SOPE - SEPS		KEOPS – SOKS	
Longitude	150°W – 75°W		68°E – 78°E	
Latitude	8°S – 36°S		49°S – 54°S	
	Dust ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ )	Iron ( $\text{nmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ )	Dust ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ )	Iron ( $\text{nmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ )
<b>Flux "Dry"</b> <sup>a</sup>	$7.7 \pm 2.6$	$4.8 \pm 1.6$	$31 \pm 11$	$19 \pm 7$
<b>Flux "Dry + Wet"</b> (SR=200) <sup>b</sup>	$9.9 \pm 3.7$	$6.2 \pm 2.3$	$38 \pm 14$	$23 \pm 9$
<b>Flux "Dry + Wet"</b> (SR=750) <sup>c</sup>	$16.1 \pm 4.2$	$10.1 \pm 2.9$	$56 \pm 16$	$35 \pm 12$
<b>Flux Lm</b> <sup>d</sup>	$334 \pm 129$	$209 \pm 81$	$410 \pm 46$	$257 \pm 29$
<b>Flux model Mahowald</b> <sup>e</sup>	$411 \pm 246$	$258 \pm 154$	$296 \pm 55$	$185 \pm 34$
<b>Flux Duce</b> <sup>f</sup>	27-270	17 - 170	27-270	17 - 170

<sup>a</sup>: determined by the Dulac et al [1989] method (see text)

<sup>b</sup>: Dry + wet determined with a scavenging ratio of 200

<sup>c</sup>: Dry + wet determined with a scavenging ratio of 750

<sup>d</sup>: Values from Lm (see text)

<sup>e</sup>: Values from model composite [Mahowald et al., 2005] (see text)

<sup>f</sup>: Values from extrapolation of *in-situ* values from [Duce et al., 1991]. The values range were visually determined from the proposed deposition map.

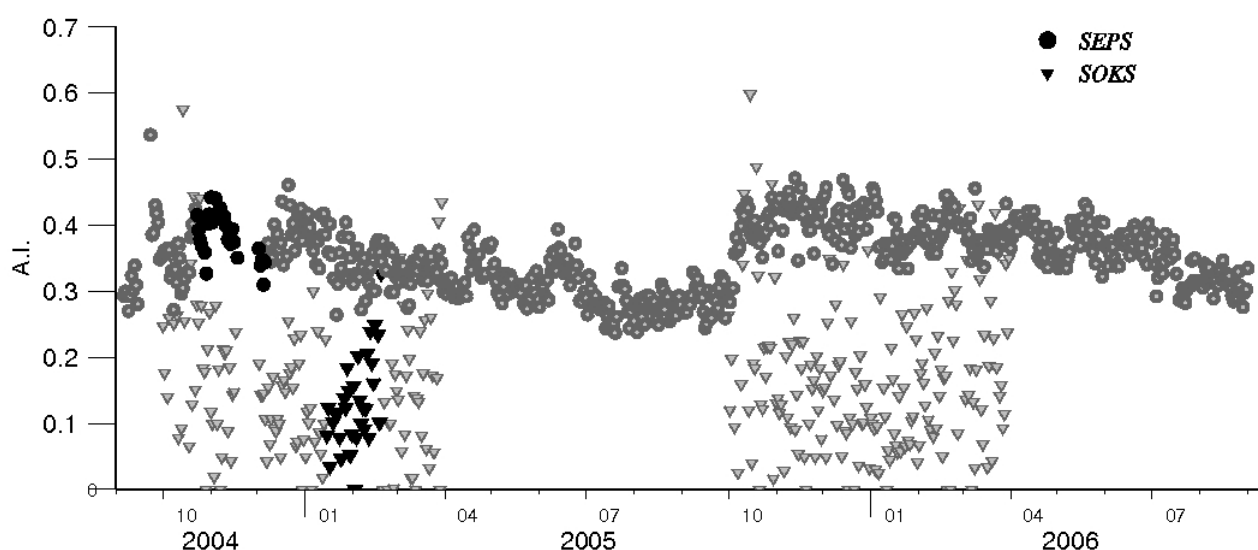
Dust fluxes were calculated by summing the dry and wet deposition. Dry deposition was calculated by considering the actual dust concentrations determined by method 1 and a deposition velocity following the 100 step method proposed by [Dulac et al., 1989]. This calculation is based on *Slinn and Slinn* [1980] deposition model and takes into account the size dispersion of the particles. The mean wind speed used for both cruises was determined from on-board meteorological measurements (BIO SOPE:  $6 \text{ m.s}^{-1}$ ; KEOPS:  $12 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Scavenging ratios (SR;  $\text{SR} = C^{\text{precipitation}} / C^{\text{aerosol}} \cdot \rho^{\text{air}}$ ) combined to monthly mean precipitation values [GPCP; Adler et al., 2003] were used to estimate wet deposition. Two scavenging ratios were considered: a SR = 200 which has been suggested to be typical of oceanic atmosphere [Jickells and Spokes, 2001] and is in good agreement with field data of SR obtained on Pacific Islands [Buat-Menard and Duce, 1986] and a SR = 750 which is currently used in dust models [Luo et al 2003; Tegen et al., 2002]. For precipitation, monthly mean values at the time of both cruises [GPCP] (SEPS:  $2.1 \pm 1.8 \text{ mm.d}^{-1}$ ; SOKS:  $3.1 \pm 0.3 \text{ mm.d}^{-1}$ ), were used. Dry and total fluxes are reported in Table IV.3. Iron fluxes, inferred from those numbers by assuming a 3.5% mass concentration of iron in dust [Jickells and Spokes, 2001], are also shown. Studies have suggested that iron amounts in dust do not vary more than a factor of 50% [Mahowald et al., 2005].

### 3.4. Other measurements support

#### 3.4.1. OMI Aerosol Index

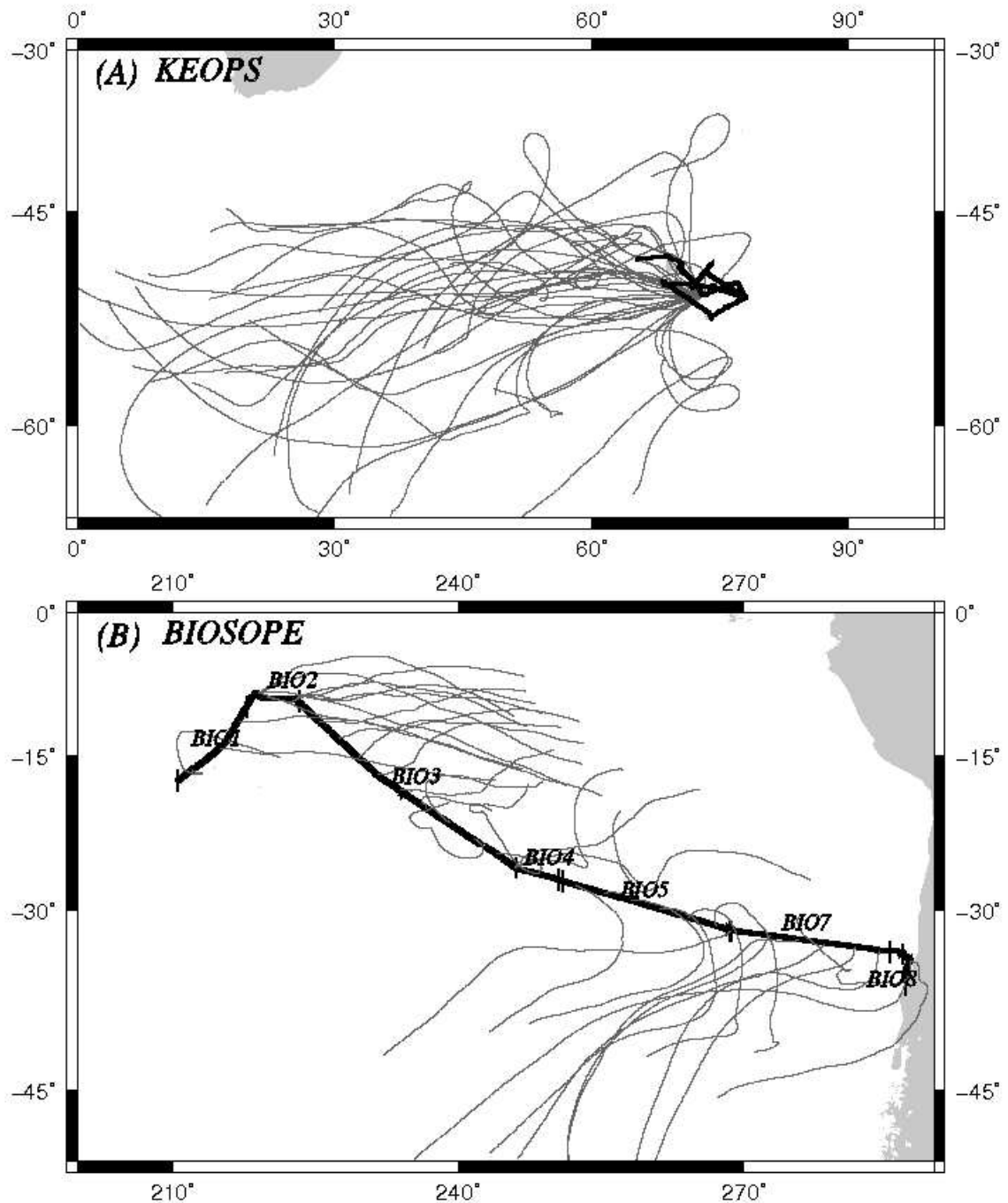
The daily A.I. given by the Ozone Mapping Instrument (OMI) [NASA] during the cruises was  $0.327 \pm 0.075$  (n=35) for SEPS and  $0.154 \pm 0.080$  (n=38) for SOKS. Those numbers were not significantly different than the mean of available A.I. data from September 2004 to September 2006 presented on Figure IV.4. No particular 'dust event' (A.I. > 0.7) could be identified during both cruises.



**Figure IV.4 : Daily Mean Aerosol Index from the OMI instrument over the SEPS and SOKS area.** Values corresponding to the period of both cruises are in bold.

#### 3.4.2. Back-trajectories

Back-trajectories at 100 m altitude for both cruises are reported on Figure 5. Only 100 m trajectories are shown as no striking differences were observed between the 10, 100, 500 and 1000 m trajectories. For the KEOPS area, the general east to west circulation is clearly seen (Figure IV.5-A). In the north-western part of the BIOSOPE area, air masses blowing westward are evident, while in the central part, trajectories are turning around the anticyclone without crossing any continental source; finally in the south eastern region, close to the Chilean coast, south-north trends are clearly seen (Figure IV.5-B). Only for the last sample (BIO8), trajectories are originating from the South America peninsula (Figure IV.5-B). Frequency of trajectories crossing dust source areas are given in table IV.4. For SOKS area, this frequency is extremely low (less than 2 %). For SEPS area no 10 days trajectory is crossing a continental dust source during the two years studied.



**Figure IV.5 : Air mass back trajectories calculated from the HYSPLIT model.** (A): Trajectories finishing on a point centred in the middle of the KEOPS area (51.5°S-73°E). (B): Trajectories finishing on a point at the position of the ship at 12h (UTC) during sampling on BIOSOPE cruise. Figure B corresponds to samples BIO1 to BIO8.

**Table IV.4 : Frequency of back-trajectories crossing with sources in % up to 240 hours back between 2004-09-01 and 2006-08-31 (n=730).**

Time back (hours)	BIOSEPE – SEPS <sup>a</sup>			KEOPS – SOKS <sup>b</sup>		
	AUS <sup>c</sup>	SAM <sup>d</sup>	SAF <sup>e</sup>	AUS <sup>c</sup>	SAM <sup>d</sup>	SAF <sup>e</sup>
-24	0	0	0	0	0	0
-48	0	0	0	0	0	0
-72	0	0	0	0	0	0
-96	0	0	0	0	0	0
-120	0	0	0	0	0	0
-144	0	0	0	0	0.41	0
-168	0	0	0	0.41	0.41	0
-192	0	0	0	0.55	0.96	0
-216	0	0	0	1.10	1.37	0
-240	0	0	0	1.10	1.92	0

<sup>a</sup>: Back trajectories for a ending point in the middle of SEPS area (-27°N / -107°E)

<sup>b</sup>: Back trajectories for a ending point in the middle of SOKS area (-51°N / 73°E)

<sup>c</sup>: Area of Australian sources defined between -15°N/-35°N and 150°E/130°E

<sup>d</sup>: Area of South American sources defined between lat: -20°N/-55°N and -55°E/-72°E

<sup>e</sup>: Area of South African sources defined between -15°N/-27°N and 15°E/30°E

## 4. Discussion

### 4.1. Dust over remote oceanic areas of the southern hemisphere

Mass size distributions of collected dust particles (Figure IV.3) show smaller median mass diameters (MMD) compared to other MMD representative of long-range transported dust particles reported in the literature [see for ex. *Maring et al.*, 2003; *Ezat and Dulac*, 1995]. According to *Tanaka and Chiba* [2006], we assume that the Australian desert is the main source of dust for SEPS and the South American desert is the main source for SOKS. Although the source is more distant in the case of SOKS than in the case of SEPS, the grain size distributions of silicates particles collected in both areas are not significantly different. *Maring et al.* [2003] suggested that, over long range transport, distance does not significantly play on the size distribution of small mode particles. The MMD reported in this study are the lowest ever reported but, to our knowledge, no study has pointed out a particularly narrow range in the production of dust particles from southern hemisphere sources. Therefore, removal of part of small mode particles over long range transport can not be excluded in this study. Although large particles (>10µm) can be transported over long distances in the North Pacific Ocean [*Betzer et al.*, 1988], none such particles are found in our samples. A plausible explanation is the combination of the paucity of significant sources of particles in the southern hemisphere and unfavorable atmospheric circulation for transport to the studied areas.

No noticeable increase in Al (and dust) is found closer to the Kerguelen Island suggesting that, at least during the KEOPS cruise, the Kerguelen “desert” [as defined by *Dulac et al.*, 2006] is not a significant source of particles for the downwind area. In the South East Pacific, Al concentrations are rather constant over the

whole longitudinal section up to 250 km from the Chilean coast, where an obvious continental imprint is detected. These observations are in agreement with the general atmospheric circulation in that area that precludes the South American continent to be a source of particles to the South East Pacific. The dust concentrations determined for both areas are in the lowest range amongst data from the literature (Table IV.2). The SEPS values are 3 to 20 times lower than dust concentrations determined during the SEAREX experiment on the American Samoa and Raratonga islands (see references in table IV.2). Both measurement sites are located west of the SEPS zone and are obviously under a higher influence of the Australian continent. In the Southern Ocean, a clear decreasing latitudinal trend in dust concentrations can be seen as SOKS value is 10 times smaller than levels observed on the Amsterdam Island (situated  $15^\circ$  further north), but 7 times higher than dust concentration measured on the Antarctic peninsula (see references in table IV.2). The dust model (Lm) overestimates concentration values encountered in both studied areas by a factor of 10-50 (Table IV.2).

The extremely low dust concentrations presented in this study are in good agreement with the back-trajectories calculated. Indeed, the latter demonstrates that the sampled air masses were not prone to enrichment by lithogenic dust as they did not cross a continental area at least during the five days preceding the collection. Moreover, the study of back trajectories over two years shows that for both sampled areas the frequency of air masses which have crossed a dust source area within 10 days is extremely low, suggesting that both areas receives dust which has been transported over long distances and for more than 10 days. In consequence, the collected dusts are in the lower scale limit of documented dust particles (regarding both concentration [Jickels and Spokes, 2001] and MSD [Zender, 2007]).

#### 4.2. Dust/iron fluxes to the southern hemisphere ocean

Dust fluxes calculated in this study are based on samples collected on a small time scale (i.e. Duration of the cruises: 1-2 month). This time scale could be too short to integrate sporadic but important inputs of dust. However, several evidences support the representativeness of the calculated dust fluxes. During the two years of the OMI data series analyzed, no dust plume is observed over both studied areas, but it has to be pointed out that detection of small dust events could be problematic with OMI in the Southern Ocean [Gasso and Stein 2007]. However, back trajectories of air masses during the time period of the OMI study also demonstrate that the probability of occurrence of a dust event is extremely low because favorable atmospheric transport does not occur. In the SEPS area, the OMI series illustrate that seasonal variations are very low with a small maximum in austral spring. This trend is confirmed by the *in-situ* time series data collected during the SEAREX program on the Samoa and Rarotonga sites [Prospero et al., 1989]. The frequency of Australian dust storms reaches also a maximum during the austral spring [McTainsh and Lynch, 1996, Mackie et al., rev]. In the SOKS area, the OMI series is insufficient to assess seasonal variations, due to inherent problems of the A.I. (see method). According to the latitude of the SOKS area, this zone receives mainly dust from South American sources which are shown to have their maximum activity during austral summer months [Gaiero et al., 2003]. The precipitation values used to estimate dust deposition are not significantly different from mean values over the period (1979-2005) of the GPCP series. The wet deposition estimates are based on scavenging ratios of dust particles concentration at sea level. A mutual dependence between dry and wet values is inherent to this method and could lead to underestimation of the wet flux because particle concentrations at higher altitudes are not taken into account. Furthermore, seasonal dust

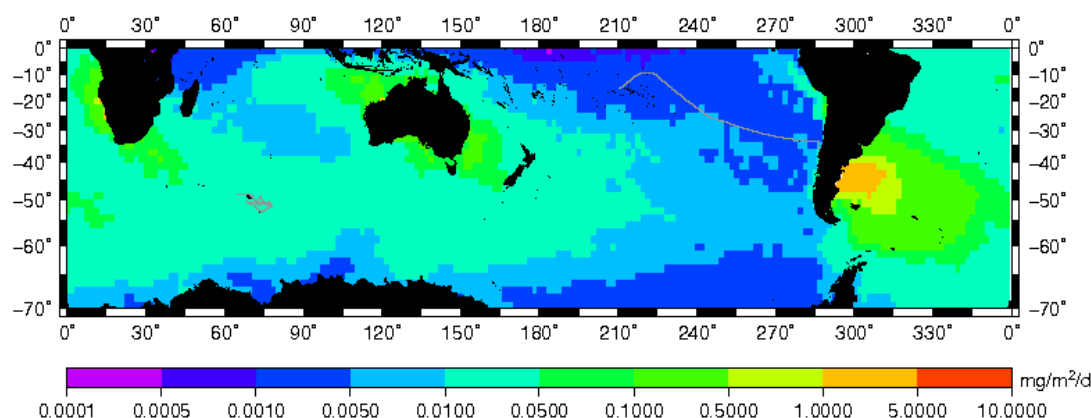


deposition variations estimated by climatology from dust models are low in both SEPS and SOKS areas. In consequence, the fluxes proposed here appear to be representative values of longer term averages. However, for both SEPS and SOKS areas, the sampling was performed during the suspected “high” dust season. Our fluxes could thus tend to slightly overestimate the annual average fluxes.

In oceanic biogeochemical models which include iron as a micro nutrient, two types of datasets are used for the estimation of dust deposition: (1) Fluxes estimated from dust models [see for example *Aumont and Bopp, 2006*], and (2) fluxes estimated from dust deposition maps (as the one proposed in 1991 by [*Duce et al., 1991*]) and based on the extrapolation of field data.

Compared to our field data, the dust model overestimates dust deposition by a factor of 10 in the Southern Ocean and by a factor of 30-50 in the South East Pacific (Table IV.3). One should bear in mind that there is an important difference in precipitation between the western part and the eastern part of the SEPS area (Spatial distribution of precipitation are given in auxiliary material), which could play on the importance of the wet deposition estimated. However, when using the highest values of precipitation in the western SEPS area from GPCP with a SR of 750, the wet deposition flux would represent 85 % of the total flux, which would still be 15 times lower than predicted by the model.

The fluxes extrapolated from *Duce et al [1991]* overestimate from 1 to 12 times our fluxes in the Southern Ocean and from 3 to 30 times in the South East Pacific (Table IV.3). This difference between both dust estimations (Model and “map”) has been proposed as an important incertitude in former studies of the iron cycle in the Southern Ocean [*Ridgwell and Watson, 2002*]. The present study shows that for these low dust deposition areas, previously unexplored in regard to atmospheric concentrations, the older estimations based on extrapolation of field data seems to better represent the low dust areas than dust models. The overestimation of dust fluxes by models in the southern hemisphere [*IPCC, 2001; Luo et al., 2003, Mackie et al., rev*] is clearly confirmed by our calculations in remote oceanic areas of this hemisphere. Figure IV.6 shows dust fluxes calculated as the sum of Lm estimated export of dust from the three sources corrected as described in the methods. Australian sources are multiplied by a factor 0.0159, South American sources by a factor 0.0400 and South African sources by a factor 0.0770. In table IV.5, *in-situ* values from the literature are



**Figure IV.6 : Average dust deposition between April 2004 and March 2005 over the southern hemisphere.** Estimated from Lm and modified to fit the surface concentrations measured during the cruise. The cruise tracks are in grey.

compared with Lm values before and after source correction. A few important points have to be pointed out concerning this new estimation of dust deposition:

- The northern hemisphere sources are not taken into account. Over the largest part of the southern hemisphere, these sources are insignificant, but intrusion of northern dust in the southern hemisphere has been demonstrated *in-situ* [Krishnamurti et al., 1998] and with models [Luo et al., 2003], which could lead to higher values than estimated in the northern latitudes.

**Table IV.5 : Comparison between *in situ* values of the literature, model values (Lm) and model values with the correction (Lm-Cor) described in this study (Figure 6).**

Area	Position <sup>d</sup> (lat-lon)	Reference <i>in-situ</i>	Parameter <sup>e</sup>	<i>In-situ</i>	Lm	Lm-Cor
Tasman sea	40°S-168°E	Hesse, 1994	DEP	2.7	2.6	0.05
Tasman sea	25°S-162°E	Kawahata, 2002	DEP	0.8	1.7	0.03
Tasman sea	30°S-162°E	Kawahata, 2002	DEP	1.6	4.3	0.07
Tasman sea	35°S-162°E	Kawahata, 2002	DEP	5.0	4.6	0.08
Tasman sea	35°S-160°E	Kawahata, 2002	DEP	8.2	5.5	0.09
New Zealand	45°S-168°E	Halstead et al., 2000	DEP	0.8	1.4	0.03
South west Atlantic <sup>a</sup>	16°S-334°E 31°S-312°E	Baker et al., 2006	CONC	133	414	26.6
South west Atlantic <sup>b</sup>	31°S-312°E 51°S-304°E	Baker et al., 2006	CONC	450	6124	468
South west Atlantic <sup>c</sup>	40°S-305°E 48°S-305°E	Bowie et al, 2002	DEP	3.6 - 10	17.8	1.4
Wedel sea <sup>c</sup>	63°S-319°E 64°S-306°E	Sanudo et al., 2002	DEP	0.2 - 1.8	0.4	0.03
South indien Ocean <sup>c</sup>	50°S-58°E	Van Beusekom et al. 1997	DEP	0.09 - 0.3	0.7	0.04
Amsterdam island	38°S-72°E	Ezat and Dulac, 1995	CONC	120	167	9.3
Raratonga	21°S-200°E	Prospero et al., 1989	CONC	110	149	3.3
American samoa	14°S-191°E	Prospero et al., 1989	CONC	20	84	1.5

<sup>a</sup>: Mean of samples m18 to m22, dust concentration is derived from Al concentration.

<sup>b</sup>: Mean of samples m23 to m26, dust concentration is derived from Al concentration.

<sup>c</sup>: Al values converted to dust deposition following MADCOW [Measures and Vink, 2000]

<sup>d</sup>: Position used for the comparison. For cruise tracks, a square area containing the track is defined.

<sup>e</sup>: Parameter compared: CONC is dust concentration in ng.m<sup>-3</sup> and DEP is dust deposition in mg.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>.

- The Australian source has been highly reduced to fit the SEPS data. The new estimation underestimates *in-situ* measurements closer to Australian dust sources than SEPS area (See Tasman sea, Raratonga and American Samoa data in table IV.5). This suggests that overestimation of SEPS dust deposition by Lm is

not derived from poor estimates of the source but may certainly result from the modeling of dust transport to SEPS area. In fact, SEPS area is not on a important route of dust export from Australia (table IV.4) and even if dust would be transported from Australia in direction of SEPS area, the presence of the south Pacific convergence zone, characterized by a belt of precipitation (see auxiliary material) would play a role of barrier for dust transport.

- The South African source is badly constrained with our data, because both studied areas are very slightly impacted by this source.
- The new estimation of dust deposition to the southern hemisphere presents a good to mitigate agreement with other *in-situ* values in the south Atlantic ocean (Table IV.5). As the Lm values are all overestimated for this area, this reinforces the idea that south American sources are overestimated in Lm. Due to the importance of this source for dust deposition on large areas of the Southern Ocean, this correction could have important consequences.

In summary, even if one should bear in mind that figure IV.6 can not be seen as a “ready to use” product, due to the small data set incorporated, it is a valuable approach to understand global dust deposition over the southern hemisphere.

### 4.3. Consequence upon biogeochemistry of the studied areas.

The respective importance of iron from below (vertical supply from the deep ocean) and above (Atmospheric flux) is key question in order to improve our knowledge of iron biogeochemistry, in particular for HNLC areas [see for ex. *Boyd et al., 2005*]. In the estimation of atmospheric dissolved iron (DFe) fluxes, solubility of atmospheric iron in seawater is a major source of uncertainty [*Jickells and Spokes, 2001*]. Values smaller than 1% have been observed for dust end-members [*Bonnet and Guieu, 2004*] whereas values of 10 % have been suggested more recently for areas remote from dust sources [*Baker and Jickells, 2006*]. Here, solubility is assumed to range between 1 and 10 %. In consequence, the atmospheric fluxes of dissolved iron range between 0.2 and 3.2 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> for SOKS area and between 0.04 and 0.8 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> for SEPS area.

During the KEOPS cruise, a massive three months bloom induced by natural iron fertilization was fuelled by ‘iron from below’ [*Blain et al., 2007*]. Within the area of natural fertilization, the diffusive vertical supply of iron was  $31 \pm 21$  nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> (Uncertainty estimated from  $K_z$ ). Outside this area, in the HNLC Southern Ocean, vertical supply of iron was 4 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. This last value is comparable to other estimates in the HNLC southern ocean: 6.3 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> [*Bowie et al., 2001*], 3 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> [*Law et al., 2003*], 4.1 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> [*Croot et al., 2004*] and between 10.5 and 21 nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> [*Croot et al., 2007*]. Based on all these values, a vertical supply of iron of  $5.6 \pm 3.0$  nmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> for the HNLC Southern Ocean is assumed. According to our calculation, the atmospheric DFe flux represents only between 0.4% and 16% of the iron input from below in the natural fertilization area and between 3 and 78 % outside this area. Thus, atmospheric dust deposition to the Southern Ocean would have not triggered the large Kerguelen bloom observed. Moreover, in the HNLC area, iron from below dominates the iron input. In the modern ocean, the dominance of iron from below by eddy diffusivity has been suggested in sectors of the Southern Ocean [*de Baar et al., 1995*] and even at the scale of the entire Southern Ocean [*Watson, 2001*]. A recent study based on remote

sensing data analysis in the Atlantic sector of the Southern Ocean argues a control of the biological activity by upwelled iron-rich waters [Meskhidze *et al.*, 2007]. Our data, based on *in-situ* measurements give an robust support to this assumption for the HNLC Southern Ocean. The impact of atmospheric deposition on the Southern Ocean productivity is a highly discussed point in particular on the time scale of glacial-interglacial changes [see for ex: Martin, 1990a; Watson *et al.*, 2000]. Recent studies have investigated the relationship between dust deposition (from models) and marine productivity and some evidences (but not unequivocally) of coupling were pointed out for the whole Southern Ocean [Cassar *et al.*, 2007] and for specific areas close to Australian [Boyd *et al.*, 2004; Gabric *et al.*, 2002] or South American dust sources [Erikson *et al.*, 2004]. For open ocean areas far from dust sources like SOKS area, where dust inputs are not dominating the iron inputs and where the probability of occurrence of a large dust event is low, the demonstration of this coupling is certainly even more difficult.

One of the main areas of interest of the BIOSOPE cruise was the South Pacific gyre, the most oligotrophic region of the world ocean [Claustre *et al.*, *sub.*]. South Pacific is largely unexplored and data are scarce. Since BIOSOPE cruise, vertical distribution of iron has been measured and profiles show low and uniform dissolved iron concentrations [Blain *et al.*, *rev*]. No diffusive supply could thus be inferred from those data to get compared with atmospheric deposition, but the supply of iron from below is likely to be also very low for this area [Blain *et al.*, *rev*]. This singularity makes this gyre unique compared to the north Pacific and Atlantic gyres, where atmospheric inputs have been shown to dominate the iron budget [Brown *et al.*, 2005; Jickells, 1999]. In the South Pacific gyre, the primary productivity is primarily controlled by nitrogen and not by DFe availability. Furthermore nitrogen fixation rates measured in this area are extremely reduced and not stimulated by iron additions [Bonnet *et al.*, *rev*]. These recent findings are not in agreement with recent oceanic biogeochemical models claiming that nitrogen fixation is driven by iron availability in this area [Moore *et al.*, 2004; Aumont and Bopp, 2006]. This discrepancy could be due to the overestimation of atmospheric iron fluxes by models demonstrated in this study.

## 5. Conclusion

The generally accepted idea that atmospheric deposition is the main source of iron to the open ocean [Duce and Tindale, 1991; Duce *et al.*, 1991; Fung *et al.*, 2000] needs to be critically re-evaluated for large areas of the southern hemisphere. The overestimation by current dust models raises interesting perspectives for the southern hemisphere open ocean:

- According to several models [e.g., Mahowald *et al.*, 1999], dust deposition in the studied areas was 10 - 50 times higher during the last glacial maximum (LGM) compared to present time. This difference is of the same order of magnitude that the one observed between our *in-situ* observations and current dust models. Furthermore, Latimer and Filippelli [2001] suggest that upwelled iron flux was higher during glacial periods. Dust models should thus be intensely compared with *in-situ* data from a broader range of environments in order to accurately predict differences between present and past dust impact.
- The uncertainty on solubility processes is often proposed as the major source of incertitude in determining atmospheric DFe fluxes (see for ex. [de Baar *et al.*, 2005]). Even if we totally agree on that point,

this study shows that the determination of the dust fluxes is the first cause of uncertainty in determining atmospheric DFe fluxes.

## Acknowledgements.

We thank the crew and officers of the French R/Vs Atalante and Marion Dufresnes. We acknowledge Michel Maillé for technical assistance with TEM and Fabrizio D'Ortenzio for his help in data handling. Francois Dulac and Stéphane Blain are acknowledged for their comments. Charlie Zender and one anonymous reviewer are deeply acknowledged for insightful comments on the manuscript. This work was supported by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). The NASA-Goddard Space Flight Centre, Ozone Processing Team provided daily data of OMI Aerosol Index. The NOAA Air Resource Laboratory (ARL) provided the HYSPLIT model. A BDI Grant of the Region Provence-Alpes-Cote d'Azur and CNRS supported T.W.

## References

- Adler, R.F., et al., (2003), The version-2 global precipitation climatology project (GPCP) monthly precipitation analysis (1979-present), *Journal of Hydrometeorology*, 4, 1147-1167.
- Andreae, M., R., Charlson, F. Bruynseels, and R.M.W. Storms (1986), Internal mixture of sea salt, Silicates, and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 232, 1620-1623.
- Aumont, O. and L. Bopp (2006), Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB2017, doi:10.1029/2055GB002591.
- de Baar, H.J.W., J.T.M. de Jong, D.C.E. Bakker, B.M. Loscher, C. Veth, U. Bathmann, and V. Smetacek (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, 373(6513), 412-415.
- de Baar, H.J.W., et al (2005), Synthesis of iron fertilization experiments: From the iron age in the age of enlightenment, *J. Geophys. Res.*, 110, C09S16, doi:10.1029/2004JC002601.
- Baker, A.R. and T.D Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17608, doi: 10.1029/2006GL026557.
- Baker, A.R., T.D. Jickells, M.Witt, and K.L. Linge, (2006), Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 98, 43-58.
- Betzer, P., et al., (1988), Long-Range transport of giant mineral Aerosol particles, *Nature*, 336, 568-571.
- Blain, S. et al., (2007), Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, 446, doi:10.1038/nature05700.
- Blain, S., S. Bonnet, and C. Guieu, (rev), Dissolved iron distribution in the tropical and sub tropical South Eastern Pacific, *Biogeoscience Discuss.*, 4, 2845-2875.
- Bonnet, S. and C. Guieu, (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31(3), L03303, doi: 10.1029/2003GL018423
- Bonnet, S., et al (rev), Nutrients limitation of primary productivity in the Southeast Pacific (BIOSEPE cruise) , *Biogeoscience Discuss.*, 4, 2733-2759.
- Bowie, A.R. et al., (2001), The fate of added iron during a mesoscale fertilisation experiment in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. Part II*, 48, 2703-2743.

- Bowie, A.R., D.J. Whitworth, E.P. Achterberg, R.F.C Mantoura, and P.J. Worsfold, (2002), Biogeochemistry of Fe and other trace elements (Al, Co, Ni) in the upper Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. Part II*, 49, 605-636.
- Boyd, P.W., et al., (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions, *Science*, 315, 612-617.
- Boyd, P.W. et al., (2005), FeCycle: Attempting an iron biogeochemical budget from a mesoscale SF6 tracer experiment in unperturbed low iron waters. *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4S20, doi: 10.1029/2005GB002494.
- Boyd, P.W. et al., (2004), Episodic enhancement of phytoplankton stocks in New Zealand subantarctic waters: Contribution of atmospheric and oceanic iron supply. *Global Biogeochemical Cycles*, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB1029, doi:10.1029/2002GB002020.
- Brown, M.T., W.M. Landing, and C.I. Measures (2005), Dissolved and particulate Fe in the western and central North Pacific: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, Q10001, doi: 10.1029/2004GC000893.
- Buat-Menard, P. and R.A. Duce (1986), Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions, *Nature*, 321, 508.
- Cassar, N., M.L. Bender, B.A. Barnett, S. Fan, W.J. Moxim, I. Levy and B. Tilbrook (2007), The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition, *Science*, 317, 1067-1070.
- Claustre, H., A. Sciandra, and D. Vaultot (submitted), Introduction to the special section: bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: the Biosope Cruise, *Biogeosciences*.
- Croot, P.L., K. Andersson, M. Öztürk, and D. Turner, (2004), The Distribution and Speciation of Iron along 6° E, in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, 51, 2857-2879.
- Croot, P.L. et al., (2007). Physical mixing effects on iron biogeochemical cycling: FeCycle experiment, *J. Geophys. Res.*, 112, C06015, doi:10.1029/2006JC003748.
- Dell'Aquila, A., P.M. Ruti, S. Calmanti and V. Lucarini (2007), Southern Hemisphere midlatitude atmospheric variability of the NCEP-NCAR and ECMWF reanalyses, *J. Geophys. Res.*, 112, D08106, doi:10.1029/2006JD007376.
- Dick, A. (1991), Concentrations and sources of metals in the Antarctic peninsula aerosol, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1827-1836.
- Draxler, R. and G. Rolph (2003), HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), Technical report, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Duce, R. (1989), SEAREX: The Sea-Air Exchange Program, In *Chemical Oceanography, Vol 10*, edited by Riley, J.P. and Chester, R., Academic Press, chapter 52, pp. 1-14.
- Duce, R., et al., (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 193-259.
- Duce, R. and N. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1715-1726.
- Dulac, F., P. Buat-Ménard, U. Ezat, S. Melki, and G. Bergametti (1989), Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data, *Tellus*, 41B, 362-378.
- Dulac, F., R. Losno, G. Bergametti, S. Triquet, T. Wagener, C. Guieu and M. Lebouvier (2006), Is Kerguelen's desert a significant source of dissolved iron to the downwind surface ocean?, *Eos trans. AGU*, 87(36) *Ocean Sci. Meet. Suppl.*, Abstract OS35M-21.

Erickson, D.J. et al., (2003). Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region. *Geophys. Res. Lett.*, 30 (12), 1609, doi:10.1029/2003GL017241.

Ezat, U. and F. Dulac (1995), Size distribution of mineral aerosols at Amsterdam Island and dry deposition rates in the Southern Indian Ocean, *C.R. Acad. Sci.*, 320, 9-14.

Fung, I.Y., S.K. Meyn, I. Tegen, S.C. Doney, J.G. John and J.K.B. Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 282-295.

Gabric, A.J., R. Cropp, G.P. Ayers, G. McTainsh, and R. Braddock, (2002), Coupling between cycles of phytoplankton biomass and aerosol optical depth as derived from SeaWiFS time series in the Subantarctic Southern Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (7), doi:10.1029/2001GL013545

Gaiero, D.M., J.L. Probst, P.J. Depetris, S.M. Bidart and L. Leleyter (2003), Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the Southern South Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3603-3623.

Gasso, S. and A.F. Stein, (2007). Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean? *Geophys. Res. Lett.*, 34, L01801, doi:10.1029/2006GL027693.

Gaudichet, A., J. Petit, R. Lefevre and C. Lorius (1986), An investigation by analytical transmission electron microscopy of individual insoluble microparticle from antarctic (Dome C) ice core samples, *Tellus*, 38B, 250-261.

Ginoux, P. and O. Torres (2003), Empirical TOMS index for dust aerosol: Applications to model validation and source characterization, *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 4534.

Ginoux, P., J.M. Prospero, O. Torres and M. Chin (2004), Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation, *Environ. Model. Software*, 19, 113-128.

GPCP/NOAA, World Data Center for Meteorology, Asheville, <http://www.ncdc.noaa.gov/oa/wmo/wdcamet-ncdc.html>

Hand, J., N. Mahowald, Y. Chen, R. Siefert, C. Luo, A. Subramaniam, and I. Fung (2004), Estimates of soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, doi:10.1029/2004JD004574.

Halstead, M.J.R., R.G. Cunninghame, and K.A. Hunter, (2000), Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmos. Env.*, 34, 665-676.

Herman, J.R., P.K. Bhartia, O. Torres, C. Hsu, C. Seftor and E. Celarier (1997), Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, *J. Geophys. Res.*, 102(D14), 16911-16922.

Hesse, P.P., (1994), The Record Of Continental Dust From Australia In Tasman Sea Sediments, *quarter. Science Rev.*, 13(3), 257-272.

IPCC (2001), Chapter 5: Aerosols, their direct and indirect effects, in *Climate Change 2001, The Scientific Basis*, edited by the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University press, Cambridge.

Jickells, T.D. (1999), The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis, *Mar. Chem.*, 68, 5-14.

Jickells, T.D. and L. Spokes (2001), Atmospheric iron inputs to the ocean, in *The Biogeochemistry of iron in seawater*, edited by Turner, D.A. and Hunter, K.A., John Wiley, Hoboken, pp. 85-121.

Jickells, T.D., et al., (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, 308, 67-71.

Kawahata, H., (2002), Shifts in oceanic and atmospheric boundaries in the Tasman Sea (Southwest Pacific) during the late Pleistocene: evidence from organic carbon and lithogenic fluxes, *Palaeo*, 184, 225-249.

- Kistler, R., et al. (2001), The NCEP-NCAR 50-Year Reanalysis: Monthly Means CD-ROM and Documentation, *Bulletin American Meteorological Society*, 82, 247-267.
- Krishnamurti, T.N., B. Jha, J. Prospero, A. Jayaraman and V. Ramanathan (1998), Aerosol and pollutant transport and their impact on radiative forcing over the tropical Indian Ocean during the January-February 1996 pre-INDOEX cruise, *Tellus*, 50B, 521-542.
- Latimer, J.C. and G.M. Filippelli, (2001), Terrigenous input and paleoproductivity in the Southern Ocean, *Paleoceanography*, 16, 627-643.
- Law, C.S. E.R. Abraham, A.J. Watson and M.I. Liddicoat (2003), Vertical eddy diffusion and nutrient supply to the surface mixed layer of the Antarctic Circumpolar Current, *J. Geophys. Res.*, 108(C8), 3272, doi: 10.1029/2002JC001604.
- Luo, C., N.M. Mahowald and J. del Corral (2003), Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution, *J. Geophys. Res.*, 108(D15), 4447, doi:10.1029/2003JD003483.
- Luo, C., N. Mahowald, N. Meskhihidze, Y. Chen, R. Siefert, A. Baker, and A. Johansen (2005), Estimation of iron solubility from observations and a global aerosol model, *J. Geophys. Res.*, 110, D23307, doi: 10.1029/2005JD006059.
- Mackie, D.S., P.W. Boyd, G.H. McTainsh, N.W. Tindale, T.K. Westberry and K.A. Hunter (in revision), Biogeochemistry of Australian dust – from eolian uplift to marine uptake, *Geochem. Geophys. Geosyst*
- Mahowald, N., G. Bergametti, N. Brooks, R. Duce, T.D. Jickells, N. Kubilay, J. Prospero and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4025, doi: 10.1029/2004GB002402.
- Mahowald, N., C. Luo, J. d. Corral, and C. Zender (2003), Interannual variability in atmospheric mineral aerosols from a 22-year model simulation and observational data, *J. Geophys. Res.*, 108, 4352, doi: 10.1029/2002JD002821.
- Mahowald, N., C. Zender, C. Luo, J. d. Corral, D. Savoie, and O. Torres (2002), Understanding the 30-year Barbados desert dust record, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 4561, doi:10.129/2002JD002097.
- Mahowald, N., K. Kohfeld, M. Hansson, Y. Balkanski, S.P. Harrison, I.C. Prentice, M. Schulz, and H. Rodhe (1999), Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments, *J. Geophys. Res.*, 104(D13), 15895-15916.
- Mahowald, N., P. Rasch, B. Eaton, S. Whittlestone, and R. Prinn (1997), Transport of 222radon to the remote troposphere using the Model of Atmospheric Transport and Chemistry and assimilated winds from ECMWF and the National Center for Environmental Prediction/NCAR, *J. Geophys. Res.*, 102, 28,139-128.
- Maring, H., D.L. Savoie, M.A. Izaguirre, L. Custals and J.S. Reid (2003), Mineral dust aerosol size distribution change during atmospheric transport, *J. Geophys. Res.*, 108(D19), 8592, doi:10.1029/2002JD002536.
- Martin, J. (1990), Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> Change: The Iron Hypothesis, *Paleoceanography*, 5, 1-13.
- Martin, J. and S. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, 331, 341-343.
- McTainsh, G.H. and A.W. Lynch (1996), Quantitative estimates of the effect of climate change on dust storm activity in Australia during the Last Glacial Maximum, *Geomorphology*, 17, 263-271.
- Measures, C.I. and S. Vink, (2000), On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 317-327.
- Merrill, J. (1989), Atmospheric Long- Range Transport to the Pacific Ocean, In *Chemical Oceanography, Vol 10*, edited by Riley, J.P. and Chester, R., Academic press, pp. 15-49.



Meskhidze, N., A. Nenes, W.L. Chameides, C. Luo and N. Mahowald (2007), Atlantic Southern Ocean productivity: Fertilization from above or below?, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB2006, doi:10.1029/2006GB002711.

Mills, M.M., C. Ridame, M. Davey, J. La Roche and R.J. Geider (2004), Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic, *Nature*, 429, 292-294.

Moore, J.K., S.C. Doney and K. Lindsay (2004), Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB4028, doi:10.1029/2004GB002220.

NASA/GSFC, Ozone Processing Team, <http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>

Parekh, P., M.J. Follows, S. Dutkiewicz and T. Ito (2006), Physical and biological regulation of the soft tissue carbon pump, *Paleoceanography*, 21, PA3001, doi:10.1029/2005PA001258.

Prospero, J., M. Uematsu. and D. Savoie (1989), Mineral Aerosol transport to the pacific ocean, *In Chemical Oceanography, Vol 10*, edited by Riley, J.P. and Chester, R., Academic press, pp. 188-216.

Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson and T.E. Gill (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40(1), 1002, doi:10.1029/2000RG000095.

Ridgwell, A.J. and A.J. Watson (2002), Feedback between aeolian dust, climate, and atmospheric CO<sub>2</sub> in glacial time, *Paleoceanography*, 17(4), 1059, doi:10.1029/2001PA000729.

Sañudo-Wilhelmy, S.A., K.A. Olsen, J.M. Scelfo, T.D. Foster, and A.R. Flegal, (2002), Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea, *Mar. Chem.*, 77, 157-170.

Slinn, S.A. and W. Slinn (1980), Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.*, 14, 1013-1016.

Tanaka, T.Y. and M. Chiba (2006), A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget, *Global Planet. Change*, 52, 88-104.

Tegen, I., S.P. Harrison, K. Kohfeld, I.C. Prentice, M. Coe and M. Heimann (2002), Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 4576, doi:10.1029/2001JD000963.

Van Beusekom, J.E.E., A.J. Van Bennekom, P. Treguer, and J. Morvan, (1997), Aluminium and silicic acid in water and sediments of the Enderby and Crozet Basins. *Deep-Sea Res. Part II*, 44, 987-1003.

Watson, A. (2001), Iron limitations in the oceans, in *The Biogeochemistry of iron in seawater*, edited by Turner, D.A. and Hunter, K.A., John Wiley and Sons, LTD, chapter 2, pp. 9-40.

Watson, A., D. Bakker, A. Ridgwell, P. Boyd and C. Law (2000), Effect of iron supply on Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature*, 407, 730-733.

Wedepohl, K. (1995), The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.

Witt, M., A. Baker and T. Jickells (2006), Atmospheric trace metals over the Atlantic and South Indian Oceans: Investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols, *Atmos. Environ.* 40(28), 5435-5451.

Zender, C., H. Bian, and D. Newman (2003), Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology, *J. Geophys. Res.*, 108, 4416, doi: 1029/2002JD002775.

Zender, C., (2007), Particle Size Distributions: Theory and application to aerosols, Clouds, and Soils, <http://dust.ess.uci.edu/facts/>.

## 2. INSERTION DES DONNÉES DE LA CAMPAGNE SAZ-SENSE

Dans l'article précédant (décrit par la suite comme [Wagener et al., accepté]), il a été mis en évidence que le dépôt de fer par des poussières d'origine minérale, tel qu'il ressort des modèles globaux, est surestimé, pour de larges zones de l'océan Austral, par rapport aux données *in situ*. Une réévaluation des flux de poussières désertiques a été introduite à partir de ces données, corrigeant le modèle global de poussières de Luo et al. [2003]. Une analyse critique de cette réévaluation a permis de mettre en évidence que la correction introduite par les données de BIOSOPE et KEOPS est insuffisante. En effet, la correction proposée de la source australienne, entraîne des estimations de flux dans son environnement en désaccord avec de nombreux travaux antérieurs. La participation à la campagne SAZ-SENSE, qui s'est déroulée dans une zone largement sous l'influence de la source australienne, a donc été une opportunité pour compléter l'approche développée dans Wagener et al. [accepté].

Pour cette raison, les données issues de la campagne SAZ-SENSE seront traitées, autant que possible, de façon identique aux données issues des campagnes BIOSOPE et KEOPS. Les méthodes utilisées ont été en tout point analogues à celles présentées dans Wagener et al. [accepté], et ne seront donc pas décrites une nouvelle fois ici. La zone étudiée ainsi que l'échantillonnage réalisé durant la campagne SAZ-SENSE ont été décrits au chapitre III. La présente partie ne comprendra donc qu'une présentation des résultats, qui seront ensuite discutés. Néanmoins, certains calculs, qui ont été introduits dans l'article, seront décrits ici avec plus de détails.

### 2.1. RÉSULTATS OBTENUS AU COURS DE LA CAMPAGNE SAZ-SENSE

#### 2.1.1. CONCENTRATIONS EN ALUMINIUM ET POUSSIÈRES MINÉRALES

Les concentrations en aluminium des aérosols ont été déterminées par spectroscopie de fluorescence X, selon la méthode et avec l'appareil précédemment utilisés. Ces concentrations sont reportées dans le tableau IV.6 pour chacun des échantillons collectés durant la campagne SAZ-SENSE.

Les concentrations en aluminium dans les échantillons AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8, collectés respectivement au début et à la fin de la campagne, sont significativement plus élevées que dans les autres échantillons : leur concentration moyenne est de  $57,8 \pm 4,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $n = 2$ ). Pour l'ensemble des échantillons la valeur moyenne est de  $23,2 \pm 22,2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $n = 8$ , CV = 96 %) ; en excluant les deux valeurs extrêmes la valeur moyenne tombe à  $11,6 \pm 6,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $n = 6$ , CV = 56 %).

Les concentrations en poussières minérales sont calculées à partir des valeurs d'aluminium, en admettant que l'ensemble de l'aluminium collecté sur les filtres est d'origine minérale (ce qui est communément admis) et que son importance dans la composition des particules collectées est équivalent à la composition moyenne de la croûte terrestre établie par Wedehpol [1995]. Il est à noter que, ici, l'hypo-

thèse de l'origine exclusivement lithogénique de l'aluminium dans les échantillons n'a pas pu être confirmée par des observations au microscope électronique.

**Tableau IV.6 : Concentrations mesurées en aluminium (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et concentrations estimées en poussières désertiques (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) dans les échantillons collectés durant la campagne SAZ-SENSE.**

Échantillon	Concentration en aluminium ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Concentration <sup>1</sup> en poussières minérales ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )
AeroSAZ-1	61,6 $\pm$ 11,1	801 $\pm$ 144
AeroSAZ-2	17,3 $\pm$ 3,2	225 $\pm$ 42
AeroSAZ-3	4,6 $\pm$ 1,1	60 $\pm$ 14
AeroSAZ-4	19,0 $\pm$ 3,5	248 $\pm$ 45
AeroSAZ-5	3,1 $\pm$ 0,9	41 $\pm$ 12
AeroSAZ-6	12,4 $\pm$ 2,3	162 $\pm$ 30
AeroSAZ-7	13,0 $\pm$ 3,4	170 $\pm$ 44
AeroSAZ-8	53,9 $\pm$ 13,2	700 $\pm$ 171

1: Concentration estimée à partir de la composition moyenne de la croûte terrestre avec une abondance de 7.7 % en masse d'aluminium [Wedepohl, 1995]

Les concentrations en poussières minérales, calculées pour chaque échantillon (tableau IV.6), ont été classées en deux groupes (ce qui sera justifié ultérieurement) :

- un groupe pour les échantillons présentant les concentrations les plus élevées (AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8), soit une valeur moyenne de  $750 \pm 153 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  ;
- un groupe constitué de l'ensemble des échantillons à l'exclusion de AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8, avec une valeur moyenne de concentration en poussières minérales de  $150 \pm 47 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 2.1.2. CALCUL DES FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES

#### **Estimation de la taille des particules**

Faute de temps (la campagne SAZ-SENSE s'est terminée en février 2007), les échantillons de cette campagne n'ont pas pu être observés au microscope électronique. Les analyses chimiques n'ont donc pas pu être validées par les comptages microscopiques, mais surtout aucune information permettant de caractériser physiquement les particules responsables du transport de fer et, en particulier, de déterminer leur distribution en classes de taille, nécessaire pour le calcul des flux, n'a pu être obtenue.

Il est généralement admis que la taille des particules diminue lorsque la distance de transport augmente [Maring *et al.*, 2003]. A défaut de pouvoir déterminer par l'observation microscopique une distribution des particules en classes de taille, **un intervalle de diamètre médian dans lequel devraient se trouver les particules de poussières dans la zone SAZ-SENSE a été défini d'après les données suivantes :**

- les distributions en classes de taille des particules récoltées durant les campagnes BIOSOPE et KEOPS ont indiqué des diamètres médians (en masse) parmi les plus faibles jamais mesurés ( $2,4\ \mu\text{m}$ ) [Zender, 2007] ; ces particules ont été transportées sur de très longues distances ; la valeur de  $2,4\ \mu\text{m}$  est donc supposée correspondre à la limite inférieure de l'intervalle de diamètre des particules qui peuvent être rencontrées dans la zone SAZ-SENSE ;
- le transport le plus court, entre l'extrémité Sud des zones émettrices de poussières désertiques et le centre de la zone SAZ-SENSE représente un trajet de 1250 km ; il ressort d'une étude sur le soulèvement et le transport de poussières australiennes [Knight et al., 1995] que le diamètre moyen des poussières à 1050 km de la zone de soulèvement est de  $6,75\ \mu\text{m}$  ; cette valeur, confirmée par des mesures *in situ* [Knight et al., 1995], est donc supposée correspondre à la limite supérieure de l'intervalle de diamètre des particules qui peuvent être récoltées dans la zone SAZ-SENSE, dans l'hypothèse (peu probable) d'un transport direct de particules issues de sources australiennes vers cette zone d'étude.

Il est donc supposé que les particules transportant du fer à la zone SAZ-SENSE ont un diamètre médian compris entre  $2,4\ \mu\text{m}$  et  $6,75\ \mu\text{m}$ , avec une valeur médiane de  $3,5\ \mu\text{m}$  (qui est représentative du transport à moyenne distance de poussières désertiques [Maring et al., 2003]). Ces valeurs seront utilisées pour l'estimation des flux de poussières minérales à la zone SAZ-SENSE.

#### **Méthode d'estimation des flux de poussières minérales**

La méthode utilisée pour l'estimation des flux de poussières minérales au dessus de la zone SAZ-SENSE à partir des concentrations d'aérosol mesurées *in situ* est équivalente à celle utilisée dans l'étude des zones BIOSOPE et KEOPS. Les flux sont évalués en additionnant le flux sec et le flux humide, qui sont estimés à partir des mesures *in situ*.

Les flux secs sont calculés en multipliant la vitesse de dépôt ( $V_d$ ) des particules et leur concentration ( $C_{part}$ ) dans l'air. Les concentrations estimées en poussières minérales  $C_{part}$  sont indiquées dans le tableau IV.6. Les vitesses  $V_d$  ont été calculées selon le modèle de Slinn et Slinn [1980] d'après la vitesse du vent (qui est mesurée en continu lors des campagnes océanographiques) et la taille des particules. Les calculs sont détaillés en annexe.

Dulac et al. [1989] ont montré que dans les flux en masse de poussières d'origine minérale les grosses particules sont prédominantes. Lorsque le flux sec est estimé à partir d'une valeur médiane de taille des particules, il est donc sous-estimé. Ils ont proposé de partager la masse des particules en 100 classes de taille égale (« 100 step method ») et d'estimer le dépôt de chacune de ces classes, ce qui donne une meilleure estimation de flux, mais aussi permet d'évaluer l'importance de chacune des classes de taille. Cette méthode a été utilisée pour les calculs de flux sec lors des campagnes BIOSOPE et KEOPS. Pour la campagne SAZ-SENSE, la distribution en classes de taille des particules n'ayant pas pu être établie, un intervalle de vitesse de dépôt a été estimé à partir de l'intervalle de diamètre des poussières.

Les flux humides ont été calculés selon la méthode de Jickells et Spokes [2001], utilisée pour l'estimation des flux globaux de poussières désertiques. Cette méthode suppose que, lors d'évènements

pluvieux, le rapport de piégeage (*scavenging ratio*) reste constant entre les particules libres dans l'air et les particules piégées dans les gouttes d'eau. Les valeurs des précipitations sont estimées à partir des données mensuelles fournies par le projet GPCP (*Global Precipitation Climatology Project*), qui intègre l'ensemble des données sur les précipitations fournies par satellite, radar terrestre et mesures *in situ*.

Il est à noter que les estimations, aussi bien de flux sec que de flux humide, comportent une erreur intrinsèque : les deux méthodes considèrent que la composition des aérosols dans l'atmosphère est homogène, égale aux valeurs mesurées à la surface des océans. Cette hypothèse est contredite par plusieurs travaux [e.g. Chiapello et al., 1995].

Pour chacun des paramètres pris en compte dans le calcul du flux sec et du flux humide, une valeur haute, une valeur basse et une valeur moyenne ont été déterminées. Ces valeurs sont indiquées pour chacun des paramètres dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 : Distribution des valeurs des paramètres nécessaires au calcul des flux secs et humides.**

Paramètre	Valeur haute	Valeur médiane	Valeur basse
Vitesse du vent (noeud)	30	20	10
Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	6,75	3,5	2,4
Précipitations (mm/jour)	5	2,4	1
Rapport de piégeage (sans unité)	100	200	750

### ***Flux de poussières minérales***

**Tableau IV.8 : Détermination des flux de poussières minérales en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$  en fonction du groupe d'échantillons pris en compte.**

	Concentration basse (AeroSAZ 2-7)	Concentration haute (AeroSAZ 1 et AeroSAZ 8)
Flux sec bas	171	842
Flux sec médian	323	1612
Flux sec haut	624	3063
Flux humide bas	12	62
Flux humide médian	64	34
Flux humide haut	473	2351
Flux total bas	181	901
Flux total médian	382	1912
Flux total haut	1093	5413

Comme indiqué précédemment, les concentrations particulières ont été classées en deux groupes. Pour chaque groupe les estimations de flux sec et de flux humide ont été calculées en prenant pour

chacun des paramètres, soit la valeur basse, soit la valeur haute, soit la valeur médiane. Les résultats sont retranscrits dans le tableau IV.8.

On obtient donc une estimation de flux total comprise entre 181 et 5413  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , soit une divergence de deux ordres de grandeur selon les paramètres utilisés. A concentration particulaire égale le flux humide constitue entre 2 et 75 % du flux total en fonction de l'estimation.

## 2.2. DISCUSSION

### 2.2.1. VARIABILITE DE LA CONCENTRATION PARTICULAIRE AU DESSUS DE LA ZONE SAZ-SENSE

Sur l'ensemble des échantillons collectés, la variabilité des concentrations en poussières minérales a été nettement plus importante dans la zone SAZ-SENSE (Tableau IV.6) que dans les zones BIOSOPE et KEOPS. Alors que la possibilité d'utiliser une valeur moyenne, représentative de l'ensemble de la zone, était évidente pour ces deux dernières, le choix d'une ou de plusieurs valeurs représentatives est apparu plus difficile pour la zone SAZ-SENSE.

Les deux échantillons AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8 présentent les concentrations de poussières les plus élevées de la campagne. Ce sont les échantillons prélevés le plus au Nord de la zone d'étude, donc le plus près des sources continentales. Par ailleurs, ils correspondent aux valeurs d'index d'aérosol les plus élevées de la période de la campagne. Ces valeurs élevées répondent, comme indiqué au chapitre III, à un soulèvement de poussières désertiques australiennes et / ou à d'importants feux de biomasse. De plus, pour ces deux échantillons les calculs de rétro-trajectoires montrent qu'au moins une partie des masses d'air échantillonnées est arrivée du Nord. En conséquence, les échantillons AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8 ne peuvent pas être considérés comme représentatifs des aérosols de l'océan Austral. En effet, l'étude de rétro-trajectoires durant deux années, présentée au chapitre III, montre que les masses d'air dans le Nord de la zone de la campagne SAZ-SENSE sont beaucoup plus susceptibles de provenir du continent australien que dans le Sud.

En excluant les échantillons AeroSAZ1 et AeroSAZ8, la variabilité de la série AeroSAZ (2 - 7) est évidemment beaucoup plus faible. Par ailleurs, elle n'est pas corrélée aux valeurs de l'index d'aérosol. De plus, toutes les rétro-trajectoires calculées pour cet ensemble d'échantillons indiquent l'océan Austral comme lieu d'origine des masses d'air échantillonnées. La variabilité de la série doit donc être considérée comme un reflet de la variabilité naturelle de l'aérosol au dessus de la zone SAZ-SENSE, et **la valeur moyenne de ces échantillons, comme une valeur représentative des aérosols du secteur australien de l'océan Austral**. Cette zone, avec les coordonnées 45°S - 54°S / 140°E - 153°E sera appelée SOAS (*Southern Ocean - Australian Sample*) par la suite. A partir des échantillons prélevés dans la zone SAZ-SENSE, aucune différence significative entre les échantillons prélevés à l'Ouest ou à l'Est n'a pu être mise en évidence. Il est cependant à noter que, pendant toute la durée de la campagne, la zone-source australienne n'a eu qu'une activité réduite. La valeur moyenne des concentrations en poussières

minérales pour le secteur SOAS est donc possiblement plus faible que lors des périodes de forte activité de la source australienne.

Précédemment, des études d'aérosols minéraux ont été réalisées au site du Cap Grim (Tasmanie, 40,68°S / 148,67°E, échantillonnage réalisé par le RSMAS). Les données climatologiques de concentrations d'aérosols au Cap Grim, présentées dans l'étude de *Ginoux et al. [2004]*, indiquent une concentration maximale au début de l'été austral, avec des valeurs de l'ordre de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , et une concentration minimale durant l'hiver austral, avec des valeurs proches de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La variabilité saisonnière observée au Cap Grim reflète la variabilité saisonnière de la source australienne (*McTainsh et al., 1998 ; Mackie et al., sub ; chapitre III*). Plusieurs modèles de poussières indiquent que les poussières au dessus du secteur SOAS ont pour source dominante la source australienne [*Luo et al, 2003 ; Tanaka et Chiba, 2006*], ce qui n'est guère étonnant, compte tenu de la situation de la zone. La période d'échantillonnage de la campagne SAZ-SENSE (janvier - février) correspond donc à la période de concentrations moyennes annuelles les plus élevées pour la zone.

Le site d'échantillonnage du Cap Grim est situé au Nord de la zone échantillonnée durant la campagne SAZ-SENSE. Les concentrations en poussières des échantillons AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8 ont une valeur moyenne de  $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , celles des échantillons AeroSAZ-1 à AeroSAZ-7, prélevés dans le secteur SOAS, une valeur moyenne de  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . **La variation de concentration de poussières minérales entre le site du Cap Grim ( $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), le Nord de la zone SAZ-SENSE ( $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), et enfin le secteur SOAS ( $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), met en évidence un gradient Nord - Sud de concentration de poussières, en accord avec diverses prévisions de poussières à l'échelle globale également montrées pour une autre zone de l'océan Austral dans *Wagener et al. [accepté]*.**

#### 2.2.2. FLUX DE POUSSIÈRES MINÉRALES

Les valeurs estimées pour la concentration en poussières minérales dans le secteur SOAS permettent d'évaluer un flux de poussières vers cette zone. Ce flux est évalué à partir de la concentration moyenne des échantillons AeroSAZ 1-7, et indiqué dans le tableau IV.8. Sa valeur est comprise entre 181 et  $1093 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ , avec une valeur moyenne de  $382 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Il est à noter que les différents paramètres utilisés pour déterminer la limite supérieure de ce flux sont largement surestimés (diamètre médian des particules :  $6,5 \mu\text{m}$  ; rapport de piégeage : 750). Cependant, comme indiqué pour la valeur de concentration moyenne de poussières, bien que ce flux de dépôt corresponde à la valeur maximale annuelle de la zone, l'estimation qui est faite ici ne prend pas en compte les importants événements d'exportation de poussières à partir des zones-sources australiennes. Le choix d'une limite supérieure de flux élevée semble donc justifié.

Les valeurs de flux estimées ici pour le secteur SOAS durant la campagne SAZ-SENSE, ainsi que les estimations de différents modèles largement utilisés pour estimer les flux atmosphériques, sont reproduites dans le tableau IV.9. Pour pouvoir effectuer valablement une telle comparaison de données il faudrait que les flux aient été estimés simultanément par les différents auteurs.

**Tableau IV.9 : Comparaison des différentes estimations de flux de poussières ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) dans le secteur SOAS.**

	<b>cette étude campagne SAZ- SENSE</b>	<b>Wagener et al., accepté</b>	<b>Duce et al. 1991</b>	<b>Mahowald et al. 2005</b>	<b>Luo et al. 2003 (Lm)</b>
Période	janv-févr 2007	janv-févr 2005	valeur globale	janv-févr (climatologique)	janv-févr (climatologique)
Flux	0,38	0,048	0,27	1,12	2,47
Intervalle	0,18 – 1,09	0,032 - 0,064	0,027 - 2,7	0,89 - 1,35	1,98 - 2,98

Les modèles globaux de poussières utilisent les vents de sortie de modèles météorologiques ré-analysés pour simuler le transport atmosphérique de poussières. Le modèle Lm [Luo et al., 2003], qui a été appliqué dans Wagener et al. [accepté], utilise les données météorologiques NCEP/NCAR. Un léger délai est nécessaire pour obtenir ces données, et les simulations calculées par Lm, effectuées par Natalie MAHOWALD (NCAR), ne sont pas encore disponibles pour l'année 2007. Il est donc, pour l'instant, impossible de comparer les flux calculés ici, pour la zone SAZ-SENSE pendant la période de la campagne, avec les valeurs Lm pour cette même zone et cette même période. Ces flux n'ont donc pu être comparés qu'aux flux climatologiques calculés par Lm, ou calculés par un composite de trois modèles décrit par Mahowald et al. [2005]. Dans les deux cas, les données ont été comparées à celles issues de la grille correspondant au secteur SOAS, aux mois climatologiques correspondant aux mois de la campagne. Elles ont été comparées également à l'estimation globale du dépôt de poussières faite par Duce et al. [1991].

**Ces comparaisons montrent à nouveau, comme pour les zones BIOSOPE et KEOPS, que les flux estimés par les modèles globaux de poussières, Lm et Mahowald et al. [2005], sont surévalués par rapport aux flux estimés à partir des données *in situ*.** Cependant, ici, cette surévaluation semble moins importante que pour les zones BIOSOPE et KEOPS. Il est intéressant de noter que les estimations de flux issues de la carte proposée par Duce et al. en 1991, élaborées à partir d'extrapolations d'observations en différents points du globe, puis extrapolées à son ensemble, semblent à nouveau plus proches des flux qui sont estimés à partir des mesures *in situ* que les flux déterminés par les modèles globaux de poussières.

Les données de flux sur le secteur SOAS sont également comparées à l'estimation de flux de poussières sur l'hémisphère Sud, présentée dans Wagener et al., [accepté]. Ces flux ont été estimés à partir des valeurs Lm pour la période 2004-2005, corrigées de manière à faire correspondre les estimations de flux du modèle avec celles effectuées lors des campagnes BIOSOPE et KEOPS. Pour cela, les flux de poussières issus de chacune des zones-sources de l'hémisphère Sud ont été estimés indépendamment les uns des autres, et les valeurs de chaque source ont été modifiées par un facteur correcteur afin de minimiser pour les zones BIOSOPE et KEOPS les différences entre les valeurs du modèle et celles déterminées *in situ*. Même si les années comparées ne sont pas les mêmes et qu'une variabilité inter-annuelle des flux existe, la valeur indiquée dans Wagener et al., [accepté], déterminée par le modèle corrigé pour le secteur SOAS sur la période janvier-février 2005, est sous-évaluée (différence d'un facteur 3 - 6) par rapport aux flux estimés pour ce secteur en 2007 à partir des données *in situ*. Ceci confirme ce qui a été



suggéré dans Wagener *et al.* [accepté] : la surestimation par Lm sur la zone BIOSOPE n'a pas été due uniquement à une mauvaise estimation de l'importance des poussières exportées par la zone-source australienne, mais aussi à une mauvaise estimation du transport des poussières de cette source vers la zone étudiée. L'approche très simple, introduite dans l'article, qui a consisté à corriger les flux en ne modifiant que les sources, a pu être mise en oeuvre, car la correction apportée au modèle par les campagnes BIOSOPE et KEOPS portait sur deux zones sous l'influence de sources distinctes. Si la même approche était tentée avec les données du secteur SOAS, en minimisant la différence entre les données *in situ* et les données du modèle pour les secteurs SEPS et SOAS, une valeur intermédiaire serait obtenue qui surestimerait les valeurs dans le secteur SEPS, et les sous-estimerait dans le secteur SOAS. Il semble donc nécessaire de comprendre et de corriger l'erreur induite par la simulation du transport vers les zones étudiées ici.

### 3. CONCLUSIONS

Des échantillons d'aérosol collectés dans l'hémisphère Sud, lors de trois campagnes en mer, ont permis de déterminer des flux de poussières minérales sur de larges zones océaniques non documentées en ce qui concerne le dépôt atmosphérique. **Ces flux, calculés sur la base des données *in situ*, se sont révélés inférieurs aux prévisions d'un composite de modèles globaux de poussières, largement utilisé comme estimation de référence dans des modèles biogéochimiques de l'océan.**

#### 3.1. CYCLE ATMOSPHÉRIQUE DES POUSSIÈRES MINÉRALES DANS L'HÉMISPHERE SUD ET MODÉLISATION

Cette étude a mis en évidence, notamment au Sud-Est de l'océan Pacifique, la présence de poussières minérales ayant un très faible diamètre médian, susceptibles de transporter du fer à des concentrations extrêmement basses. Le calcul de rétro-trajectoires de masses d'air jusqu'à 10 jours montre que ces trajectoires restent dans le domaine marin, ce qui n'a pas permis de localiser les zones-sources continentales de ces particules.

Ces particules constituent possiblement un stade final (*end member*), correspondant au bruit de fond de poussières minérales dans l'atmosphère. Dans ce cas, le transport de ces poussières jusqu'à la zone d'étude doit être considéré, non pas comme un transport direct de la source vers la zone de dépôt par une masse d'air définie, mais comme une dilution successive par mélange de masses d'air, aboutissant à des tailles et concentrations particulières extrêmement faibles.

Si on considère, pour les trois zones étudiées, la variabilité des concentrations de particules minérales qui y a été évaluée, celle-ci augmente entre les campagnes BIOSOPE (CV = 40 %), KEOPS (CV = 47 %) et SAZ-SENSE (CV = 96 %). Ceci est également vrai si on considère la variabilité annuelle de dépôt atmosphérique pour ces zones (chapitre III). Pour ces trois zones, il a été également calculé (chapitre

III) que la probabilité pour que les masses d'air qui les traversent soient issues d'une source de poussières, diminue entre les zones BIOSOPE, KEOPS et SAZ-SENSE. D'une manière plus conceptuelle, si on considère l'exportation de poussières vers les zones océaniques comme un mouvement oscillant, il semble que, au fur et à mesure du transport, cette oscillation s'amortit et que sa valeur moyenne diminue. Il semble donc que, à l'image des apports de poussières minérales extrêmement pulsés admis pour les zones recevant des apports importants (Méditerranée, Atlantique, Pacifique Nord), puisse être opposé l'image d'apports beaucoup plus constants représentant une sorte de « bruit de fond » de l'exportation de poussières minérales vers les zones océaniques recevant de faibles apports.

Il peut être admis que la fréquence des rétro-trajectoires reliant un point  $X$  à une zone-source de particules est une estimation de la probabilité que les particules minérales retrouvées au point  $X$  soient issues du transport direct à partir de cette zone-source. En comparant les valeurs estimées par les modèles aux valeurs estimées d'après les données *in situ*, la surestimation par les modèles semble d'autant plus importante que cette probabilité diminue. En d'autres termes, la simulation du transport de particules vers des zones qui ne sont pas sous l'influence directe d'une zone-source semble être une cause d'erreurs dans les modèles globaux de poussières, et l'amélioration des simulations dans l'hémisphère Sud semble tributaire d'une meilleure compréhension du transport à longue distance des particules.

Les estimations proposées par Duce *et al.* [1991] semblent mieux correspondre aux données *in situ*, mais leur faible résolution spatiale constitue une forte limitation à leur utilisation régionale. Les équations qui résultent de la modélisation du cycle atmosphérique des poussières devraient permettre de faire des estimations plus fiables à des échelles plus petites. Cependant, la fiabilité de ces estimations devra augmenter, et elle ne pourra le faire qu'avec l'assimilation de nouvelles données de flux et de concentrations de poussières mesurées *in situ*. Le nombre réduit de données acquises *in-situ*, en des sites contrastés du globe, constitue une nette entrave à leur fiabilité et à leur amélioration.

### 3.2. IMPACT DU DÉPÔT DE POUSSIÈRES SUR L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE MARINE DANS L'HÉMISPHERE SUD

Ce chapitre a permis d'explorer trois zones contrastées de l'hémisphère Sud vis-à-vis de leur réponse aux apports atmosphériques de fer.

Dans la gyre du Sud Est Pacifique, le dépôt de poussières minérales est extrêmement faible ( $9,9 \pm 3,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) entraînant un flux atmosphérique de fer dissous compris entre 0,04 et 0,80  $\text{nM}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Cette zone est également caractérisée par des apports par le fond extrêmement faibles. Au cours de la campagne BIOSOPE (zone SEPS), il a été montré que l'apport de fer dans cette gyre ne permet de stimuler ni la production autotrophe, ni les organismes fixateurs d'azote, en raison de la mise en place d'un écosystème adapté à la carence en fer, due aux très faibles apports atmosphériques [Bonnet *et al.*, *rév.*]. Les apports extrêmement faibles de fer nouveau vers cette zone auraient donc permis d'installer un environnement ultra-oligotrophe « stable » (non réactif à de nouveaux apports de

fer) au moins à court terme. L'effet d'une augmentation continue d'apports atmosphériques sur de longues périodes pourrait modifier cette apparente stabilité.

Au coeur de l'océan Austral, loin des sources de poussières minérales, dans une zone de fertilisation naturelle par des eaux profondes (campagne KEOPS - zone SOKS), ce travail a permis de clairement mettre en évidence l'aspect négligeable des apports atmosphériques de fer dissous ( $0,2-3,2 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) par rapport au apports du fond dans la zone fertilisée. Les apports atmosphériques ne constituent en effet que 0,4 à 16 % du flux de fer dissous issu du fond [Blain et al., 2007]. En dehors de cette zone fertilisée, dans l'océan Austral HNLC, les apports atmosphériques sont encore minoritaires (3 - 78 % du fer dissous issu du fond) quand on les compare aux diverses estimations d'apports par le fond.

La zone d'étude du programme SAZ-SENSE (zone SOAS), comme une grande partie de l'océan Austral, est également une zone HNLC où l'activité biologique est limitée, au moins en partie, par le fer [Sedwick et al., 1999 ; Boyd et al., 1999]. Le flux atmosphérique de fer total vers le secteur SOAS est évalué à  $0,35 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$  ( $0,16 - 0,99 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ). Ce flux est 10 x supérieur à celui estimé pour la zone SOKS, située également dans l'océan Austral. Ceci illustre le rôle important que peut avoir la source australienne sur les apports de fer dans l'océan Austral. En effet, selon le calcul de l'apport atmosphérique de fer dissous par la méthode fournie dans Wagener et al. [accepté], le flux de fer atmosphérique dissous est compris entre 3,5 et 35  $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ . Ceci représente entre 0,5 et 5 x le flux de fer dissous par diffusion verticale (*diapycnal*), estimé en différents points de l'océan Austral [Bowie et al., 2001 ; Blain et al., 2007 ; Croot et al., 2007]. Le flux de fer atmosphérique semble donc être au moins aussi important, sinon plus, que le fer issu du fond par diffusion verticale à travers la ferri-cline. Cependant, bien que toute conclusion soit prématurée, les résultats pour la zone SAZ-SENSE semblent indiquer que les concentrations en phytoplancton plus importantes à l'Est qu'à l'Ouest de la zone SAZ-SENSE sont soutenues par des apports latéraux en fer à travers des tourbillons du courant australien [Bowie, communication personnelle]. **En effet, ce travail n'a pas permis de montrer de différence significative de flux de fer atmosphérique entre l'Est et l'Ouest de la zone SAZ-SENSE, qui aurait pu soutenir la différence de productivité entre les deux cotés de la zone.**

Lors de la campagne KEOPS, la demande en fer dissous du phytoplancton dans l'efflorescence observée au dessus du plateau de Kerguelen a été estimée à  $208 \pm 77 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$  [Blain et al., 2007]. Cette demande, si elle est représentative des efflorescences de phytoplancton dans l'ensemble de l'océan Austral, **ne peut donc pas être satisfaite par les apports atmosphériques aussi bien pour la zone SOKS que SOAS ; ces apports ne peuvent donc pas induire la formation d'efflorescences de phytoplancton.** Mais les flux estimés dans cette étude correspondent à des flux moyens ; dans certaines zones de l'océan Austral des événements sporadiques importants pourraient constituer des apports ponctuels et massifs de poussières, susceptibles d'entraîner une augmentation de la production biologique. Cependant, des études portant sur des zones, susceptibles d'être soumises à de tels événements de poussières, n'ont pas permis de mettre en évidence une corrélation avec la production biologique [Meskhidze et al., 2007 ; Boyd et al., 2004]. En effet, la probabilité de tels événements est faible (Boyd et al., 2004 en ont identifié 6 pendant quatre ans d'étude de la source australienne) et diminue lorsque la distance aux sources augmente. De plus, les quantités de fer transporté sont certainement inférieures aux estimations faites dans ces études, compte tenu de la surévaluation générale des

flux mise en évidence dans ce travail. Une étude récente [Cassar et al., 2007] montre une corrélation, en de nombreux points de l'océan Austral, entre la production biologique nette (déterminée par un *proxy*) et les apports en fer estimés à partir d'un modèle de poussières prenant en compte l'effet du transport des particules sur la solubilité du fer associé [Fan et al., 2004]. Ce modèle, comme celui considéré dans notre étude (Lm), surestime les flux de fer vers l'océan Austral. Ceci peut entraîner une distorsion entre les flux de fer atmosphérique estimés par le modèle et les flux réels, et amener à une surestimation ou une exagération de l'influence du fer atmosphérique sur la réponse biologique du milieu. **Ce travail a permis de montrer que le probabilité d'importants événements de poussières vers de nombreuses zones de l'océan Austral est extrêmement faible et que, en dehors de tels événements, les flux atmosphériques de poussières vers l'océan Austral représentent une source significative, mais non dominante de fer.**

Ces considérations sur l'incidence du dépôt de poussières sur la production biologique mettent en évidence l'importance de la quantification de la solubilité du fer atmosphérique dans l'océan. En effet, jusqu'à présent, la fraction soluble a été estimée entre 1 et 10 % du fer total, cette incertitude augmentant très largement l'incertitude des estimations des flux de fer soluble. En conséquence, le chapitre suivant vise à mieux cerner la solubilité du fer, en se basant sur les échantillons collectés dans les zones BIOSOPE et SAZ-SENSE de l'hémisphère Sud, mais aussi sur les échantillons collectés en Méditerranée.



## **V. DEVENIR DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'OCÉAN : QUANTIFICATION DE LA SOLUBILITÉ DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'EAU DE MER**

La quantification de la solubilité du fer atmosphérique dans l'eau de mer est essentielle pour une meilleure compréhension du rôle des apports atmosphériques dans le cycle biogéochimique du fer océanique. Cette compréhension porte sur des processus qui se déroulent à la fois dans le compartiment atmosphérique et dans le compartiment océanique. Pour mieux en cerner l'influence relative, ce chapitre présentera les résultats de deux études indépendantes, portant sur l'un et sur l'autre de ces compartiments. La complémentarité de ces deux approches pour appréhender la compréhension du devenir du fer atmosphérique dans l'eau de mer sera discutée.

La première partie de ce chapitre permet de décrire le matériel ayant servi de base pour les expériences de dissolution sur les filtres d'aérosols collectés. En effet seules les concentrations en aluminium total des échantillons collectés dans l'hémisphère Sud ont été décrites jusqu'ici. Cette partie présente les concentrations de fer total de l'ensemble des échantillons nécessaires pour pouvoir normaliser les quantités de fer dissous et ainsi les comparer. De plus, cette partie permet de présenter les analyses de composition totale d'autres éléments détectés pouvant apporter des informations sur la nature des particules échantillonnées.

Les premières études sur la dissolution du fer contenu dans les particules atmosphériques datent du début des années 1980, mais ce n'est qu'au cours de ces cinq dernières années que les publications à ce sujet se sont multipliées. A l'heure actuelle, il n'existe, à notre connaissance, aucun article de synthèse (*review*) analysant l'ensemble des résultats obtenus dans ces études. Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'état des connaissances sur le processus de dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer sera décrit à partir des données publiées, en précisant les limites dues à la diversité des protocoles expérimentaux utilisés.

La troisième partie mettra en évidence l'influence de la nature des particules atmosphériques sur la dissolution du fer. La collection des échantillons ici exploités est unique par la diversité des zones échantillonnées. De plus, tous ces échantillons ont été collectés sur des supports identiques, avec des protocoles identiques, puis ont tous été soumis à un protocole de dissolution identique. Ceci doit permettre de mieux mettre en évidence le rôle des sources et du transport sur la dissolution du fer atmosphérique.

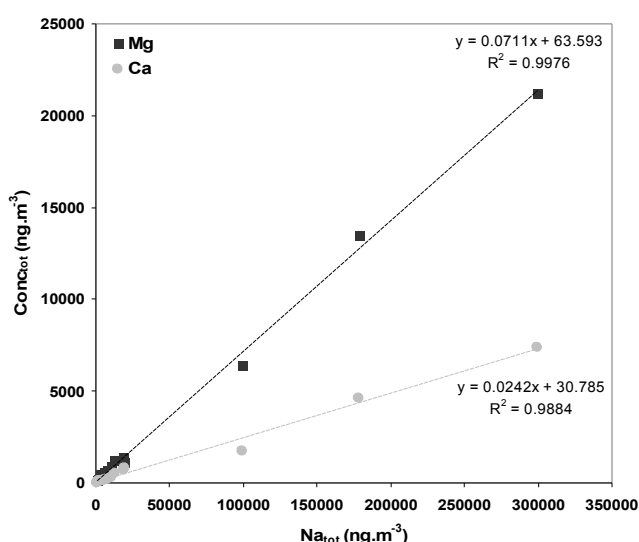
La chimie du fer en solution dans l'eau de mer est complexe (cf introduction) et ses interactions avec la matière organique sont importantes. Il semble donc opportun de vérifier si les variations saisonnières de composition et de concentration de matière organique dans l'océan de surface jouent un rôle sur le devenir du fer atmosphérique qui s'y dépose. La possibilité d'étudier les dépôts atmosphériques au cours d'une année sur un site océanique marqué par une forte variabilité saisonnière de productivité (site DYFAMED en mer Ligure) a permis d'approfondir la question. Ceci constituera la quatrième partie du chapitre.

L'objectif premier de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension de la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer, permettant à terme de développer un système d'équations capables de simuler le processus naturel dans des modèles globaux biogéochimiques. Cet objectif ultime ne sera pas atteint ici, mais une synthèse des résultats présentés dans les quatre premières parties du chapitre permettra cependant un pas en ce sens. Ceci constituera la cinquième et dernière partie.

## 1. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES AÉROSOLS COLLECTÉS

### 1.1. ÉCHANTILLONS COLLECTÉS LORS DES CAMPAGNES EN MER DANS L'HÉMISPHERE SUD

Les différentes méthodes analytiques utilisées ont permis de déterminer, pour chaque échantillon, les concentrations en sodium, magnésium, calcium, soufre (éléments essentiellement d'origine marine), fer et aluminium (éléments d'origine crustale). L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau V.1. Il est à noter que les méthodes utilisées n'ont pas permis de détecter un marqueur des apports d'origine anthropique, tel que le plomb ou le cadmium.



**Figure V.1:** Distribution des concentrations de Ca et Mg en fonction de Na pour les échantillons de l'hémisphère Sud.

**Tableau V.1 : Concentrations élémentaires totales exprimées en ng·m<sup>-3</sup>.**

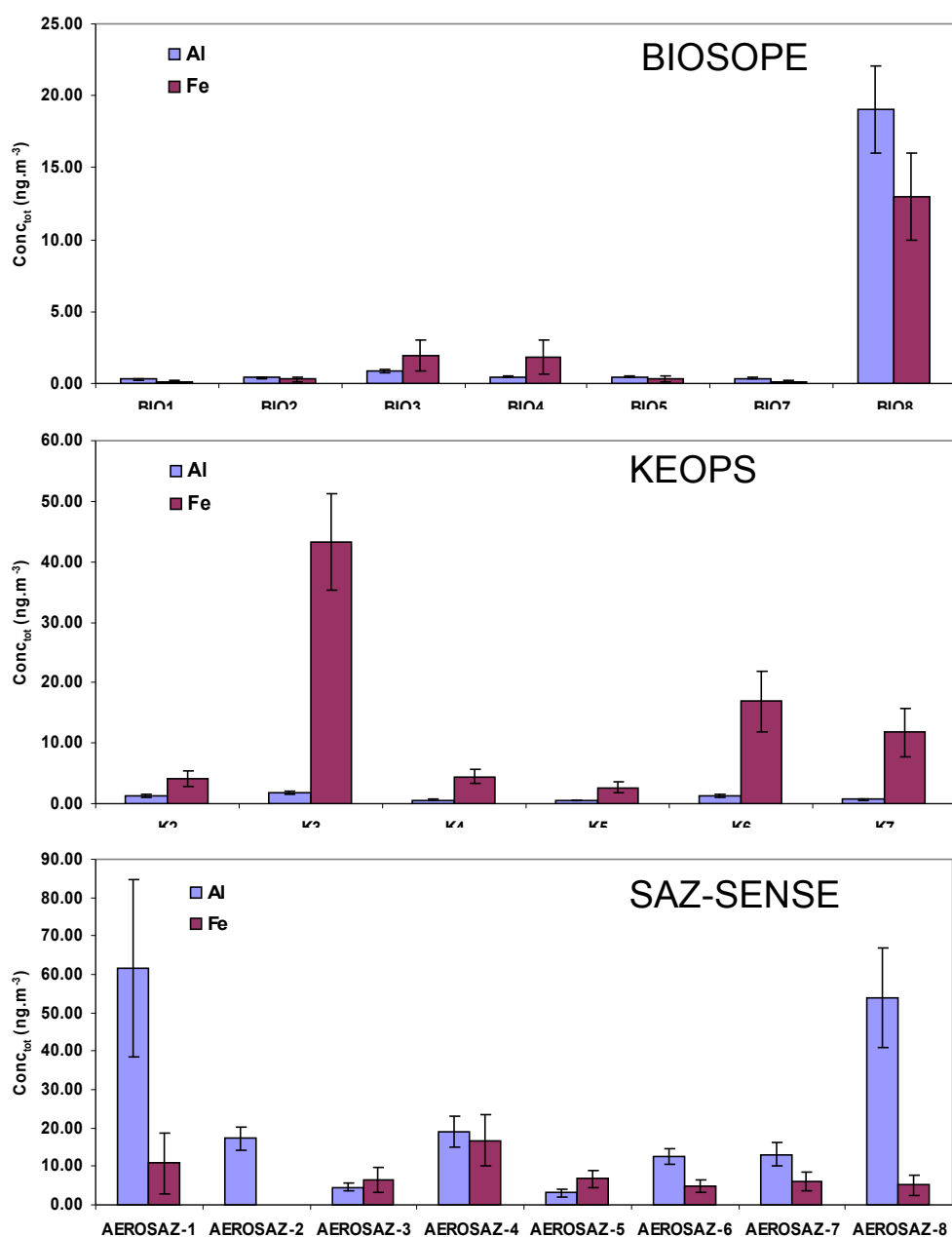
Échantillon	Na <sub>tot</sub>	Mg <sub>tot</sub>	Ca <sub>tot</sub>	S <sub>tot</sub>	Al <sub>tot</sub>	Fe <sub>tot</sub>
BIO1	3642	299	88	392	0,30 ± 0,05	0,15 ± 0,1
BIO2	4709	341	113	481	0,40 ± 0,06	0,31 ± 0,15
BIO3	3481	274	88	374	0,83 ± 0,12	1,95 ± 1,10
BIO4	1414	160	44	229	0,45 ± 0,07	1,9 ± 1,2
BIO5	1671	161	45	224	0,47 ± 0,07	0,29 ± 0,21
BIO7	2486	228	67	231	0,37 ± 0,06	0,16 ± 0,05
BIO8	1916	225	91	282	19 ± 3	13 ± 3
K2	7797	668	193	550	1,2 ± 0,2	4,1 ± 1,2
K3	2861	434	109	318	1,8 ± 0,2	43 ± 8
K4	4773	402	115	348	0,60 ± 0,09	4,5 ± 1,2
K5	8253	698	207	596	0,51 ± 0,08	2,7 ± 0,8
K6	10695	939	270	661	1,2 ± 0,2	17 ± 5
K7	6233	599	163	459	0,68 ± 0,10	11 ± 4
AEROSAZ-1	299793	21187	7349	1320	61 ± 23	10,8 ± 8
AEROSAZ-2	99350	6387	1715	586	17 ± 3	<
AEROSAZ-3	19051	1379	703	142	4 ± 1	6,5 ± 3,1
AEROSAZ-4	178629	13485	4599	954	19 ± 4	16,8 ± 6,8
AEROSAZ-5	19941	1115	797	130	3 ± 1	6,7 ± 2,1
AEROSAZ-6	2873	341	138	199	12 ± 2	5,0 ± 1,6
AEROSAZ-7	12987	1189	544	270	13 ± 3	6,0 ± 2,5
AEROSAZ-8	824	98	<	79	53 ± 13	5,1 ± 2,6

#### 1.1.1. CONCENTRATIONS ÉLÉMENTAIRES ATMOSPHÉRIQUES

Le sodium est considéré comme un traceur des particules d'origine marine. La distribution des concentrations en Ca et en Mg en fonction de la concentration en Na montre une distribution linéaire avec un coefficient de régression  $R^2$  supérieur à 0,98 pour l'ensemble des échantillons collectés (Figure V.1). Ceci illustre (1) l'origine marine des éléments Ca et Mg dans tous les aérosols collectés au cours des trois campagnes, et (2) des rapports constants entre ces trois éléments dans les eaux de mer de trois zones très distinctes du globe.

Le tableau V.1 met en évidence la très forte prédominance du sel marin parmi les particules atmosphériques collectées. En effet, sur les filtres la masse des quatre éléments d'origine marine est plus de 1000 x supérieure à la masse des éléments d'origine terrigène. Cette prédominance a également été observée par microscopie électronique. Les concentrations en aluminium total (Al<sub>tot</sub>) et en fer total (Fe<sub>tot</sub>) présentent un intérêt particulier dans ce travail. Elles sont illustrées en figure V.2 pour chacun des échantillons d'aérosol collectés au cours des trois campagnes en mer.





**Figure V.2** : Concentrations en  $Al_{tot}$  et  $Fe_{tot}$  pour chacune des trois campagnes en mer (Exprimées en  $ng.m^{-3}$ ).

Cette figure met en évidence un point important : alors que pour la campagne BIOSOPE les concentrations massiques en fer et en aluminium sont du même ordre de grandeur, les échantillons d'aérosol collectés au cours de la campagne KEOPS montrent une sur-abondance du fer par rapport à l'aluminium. Sachant que le rapport fer / aluminium est inférieur et proche de l'unité pour la croûte terrestre et pour les aérosols d'origine terrigène, les résultats de la campagne KEOPS indiquent donc une source NON crustale de fer. Le calcul des facteurs d'enrichissement est un outil mieux adapté que la seule observation des concentrations pour mettre en évidence la dépendance entre les concentrations des éléments dans les poussières et la composition des zones-sources.

### 1.1.2. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT

Le principe du calcul du facteur d'enrichissement est décrit dans l'encadré V.1.

#### **Encadré V.1 : Calcul du facteur d'enrichissement FE.**

*Le facteur d'enrichissement, calculé sur des échantillons d'aérosol, permet d'évaluer la déviation de la composition en un élément par rapport à sa source.*

*Pour un élément X le facteur d'enrichissement FE d'un échantillon est défini par le rapport :*

$$FE = \frac{[X_{tot}]_{\text{échantillon}} / [Y_{tot}]_{\text{échantillon}}}{([X_{tot}]_{\text{ref}} / [Y_{tot}]_{\text{ref}})}$$

*avec :  $X_{tot}$  = concentration de l'élément dont l'enrichissement est calculé ;*

*$Y_{tot}$  = concentration de l'élément conservatif, typique de la source,  
par rapport à laquelle l'enrichissement est calculé.*

*Un élément est considéré comme conservatif pour une source, s'il est issu exclusivement de cette source et qu'il n'est pas altéré au cours du transport atmosphérique.*

*Les valeurs de référence sont celles qui sont communément admises pour une source. Les facteurs d'enrichissement sont, en général, calculés par rapport aux deux sources suivantes :*

- *la source crustale dont les valeurs de référence sont celles de la composition moyenne de la croûte terrestre ; l'élément conservatif est généralement l'aluminium ;*
- *la source marine dont les valeurs de référence sont celles de la composition moyenne de l'eau de mer ; l'élément conservatif est généralement le sodium.*

*Les valeurs de FE pour un élément X, issu de l'une ou de l'autre de ces sources, sont d'autant plus proches de l'unité que cet élément n'a pas été affecté par le transport à partir de cette source. Des valeurs supérieures à l'unité témoignent d'un enrichissement de cet élément depuis son départ de la source supposée, sous l'influence d'une autre source.*

*Une des limites du calcul des facteurs d'enrichissement provient de l'utilisation d'une valeur unique de rapport inter-éléments, alors qu'une variabilité naturelle existe, aussi bien pour les rapports crustaux que marins.*

Le tableau V.2 indique les facteurs d'enrichissement, marins et crustaux, calculés pour différents éléments, sur l'ensemble des échantillons.

Pour les éléments Ca et Mg, les facteurs d'enrichissement marins sont proches de l'unité alors que les facteurs d'enrichissement crustaux sont largement supérieurs à 100. Ceci confirme la source marine de ces éléments dans les aérosols, comme illustré précédemment.

Pour les échantillons récoltés lors des campagnes BIOSOPE et SAZ-SENSE, il existe un enrichissement significatif en fer par rapport à la source marine ; les facteurs d'enrichissement crustaux, par contre, sont proches de l'unité. Selon *Duce et al. [1983]* un facteur d'enrichissement inférieur à 5 peut être considéré comme un rapport inter-éléments similaire aux matériaux de référence. Ceci est partiellement dû à l'incertitude sur les rapports crustaux des zones sources. Des variations par rapport à l'unité peuvent

également être dues aux incertitudes sur les mesures de fer et d'aluminium (ces incertitudes sont élevées compte tenu des faibles concentrations).

**Tableau V.2 : Facteurs d'enrichissement (FE) marins et crustaux pour les échantillons des trois campagnes dans l'hémisphère Sud.**

Échantillon	FE marin <sup>1</sup>					Fe crustal <sup>2</sup>			
	Mg	Ca	S	Al	Fe	Na	Mg	Ca	Fe
BIO1	0,6	0,7	1,4	118	40	36399	5808	765	1,2
BIO2	0,6	0,7	1,3	122	65	35287	4963	734	1,9
BIO3	0,6	0,7	1,4	342	561	12635	1929	277	5,9
BIO4	0,9	0,9	2,1	459	1327	9420	2068	255	10,3
BIO5	0,7	0,8	1,7	403	171	10732	2002	252	1,5
BIO7	0,7	0,8	1,2	212	63	20378	3629	478	1,1
BIO8	0,9	1,3	1,9	14193	6788	305	70	13	1,7
K2	0,7	0,7	0,9	225	525	19191	3192	413	8,3
K3	1,2	1,1	1,4	874	15104	4948	1457	163	61,7
K4	0,6	0,7	0,9	179	933	24166	3954	504	18,6
K5	0,7	0,7	0,9	87	326	49517	8127	1079	13,3
K6	0,7	0,7	0,8	164	1584	26261	4475	575	34,3
K7	0,7	0,7	1,0	157	1882	27577	5141	626	42,8
AEROSAZ-1	0,5	0,7	0,1	294	36	14726	2020	314	0,4
AEROSAZ-2	0,5	0,5	0,1	249		17386	2170	261	
AEROSAZ-3	0,6	1,0	0,1	345	342	12549	1763	402	3,5
AEROSAZ-4	0,6	0,7	0,1	152	93	28374	4158	634	2,2
AEROSAZ-5	0,4	1,1	0,1	228	336	18948	2057	658	5,3
AEROSAZ-6	0,9	1,3	0,9	6198	1731	698	161	29	1,0
AEROSAZ-7	0,7	1,2	0,3	1438	461	3010	535	109	1,1
AEROSAZ-8	0,9		1,2	93467	6165	46	11		0,2

1: Les rapports inter-éléments marins de référence sont ceux de Duce *et al.* [1983]

2: Les rapports inter-éléments crustaux de référence sont ceux de Wedepol *et al.* [1995]

Les facteurs d'enrichissement crustaux calculés sur les échantillons de la campagne KEOPS sont surprenants en ce qui concerne le fer, variant entre 8 et 62. Ceci indique clairement une source autre que crustale, source qui ne peut pas être marine. Une contamination par le panache du bateau semble exclue, car le collecteur a été placé très en avant des cheminées d'échappement et son asservissement au secteur de vent a bien fonctionné. Par contre, une contamination par des poussières issues du frottement mécanique d'un équipement en acier du pont avant semble probable, compte tenu de la faible hauteur (< 2 m) de l'emplacement du collecteur sur le pont. Néanmoins, il est troublant de constater que cette contamination n'a été observée, ni à l'œil nu, ni lors des observations au microscope électronique.

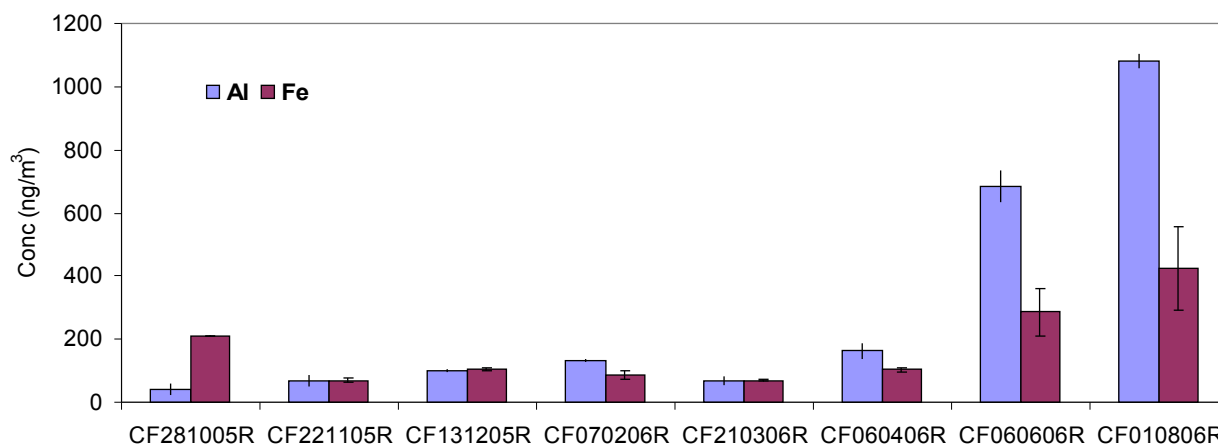
L'abondance des poussières contaminant les filtres a dû être extrêmement faible (la quantité de fer total est de l'ordre de de 0,1 - 0,5  $\mu\text{g}$  par filtre). En admettant que cette contamination a été due à une particule d'acier (d'un équipement du bateau) dont la composition en fer est supposée être comprise entre 95 - 99 % [AFNOR] avec une densité de l'ordre de  $7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , le volume d'acier correspondant à la contamination aurait été de l'ordre de  $1,4 \times 10^{-8}$  à  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ . Ceci correspond à une particule cubique de 0,02 - 0,04 mm, ce qui est une taille compatible avec une poussière issue d'un frottement mécanique. Une particule de cette taille aurait été à la limite de la capacité de résolution de l'oeil, et elle aurait eu toutes les chances d'échapper à l'observation au microscope électronique compte tenu du fait que seule une petite partie des filtres a été observée [voir Wagener et al., accepté]. Par ailleurs, l'acier contient moins de 0,3 % d'aluminium [AFNOR]. Si, comme suspecté, la contamination est due à une ou plusieurs particules d'acier, elle a entraîné une augmentation négligeable de la quantité d'aluminium crustal mesurée. Dans la plus forte des contaminations observées (échantillon K3, tableau V.2) l'apport d'aluminium par l'acier aurait constitué moins de 10 % de la quantité d'aluminium mesurée, ce qui - au regard des incertitudes sur les mesures - est négligeable.

En conclusion, pour les échantillons de la campagne KEOPS, les valeurs d'aluminium sont exploitables, alors que les valeurs de fer sont considérées faussées par une contamination probable par des particules d'acier issues du bateau. Ces valeurs ne pourront donc pas être utilisées pour la suite du travail.

## 1.2. ÉCHANTILLONS COLLECTÉS AU CAP FERRAT

La collecte d'aérosols sur le site du Cap Ferrat et l'étude de leur composition chimique ont fait l'objet d'importants travaux qui ont donné lieu à plusieurs publications [Chester et al., 1997 ; Guieu et al., 1997 ; Migon et al., 2000], donc elles ne constituent pas un élément original du présent travail.

La composition chimique totale a été déterminée par fluorescence X (chapitre II) selon la méthode utilisée au LISA pour déterminer la composition chimique des aérosols collectés au site de Vouzon, étudié par le LISA. Cette méthode permet de mesurer les concentrations des éléments suivants : magnésium



**Figure V.3 :** Concentrations en aluminium et en fer des échantillons collectés sur le site du Cap Ferrat (exprimées en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

(Mg<sub>tot</sub>), potassium (K<sub>tot</sub>), phosphate (P<sub>tot</sub>), chrome (Cr<sub>tot</sub>), silicium (Si<sub>tot</sub>), titane (Ti<sub>tot</sub>), aluminium (Al<sub>tot</sub>), et fer (Fe<sub>tot</sub>).

Les concentrations en Al<sub>tot</sub> et Fe<sub>tot</sub>, exprimées en ng·m<sup>-3</sup>, sont présentées en figure V.3.

Les concentrations Al<sub>tot</sub> sont dans l'intervalle 42 - 1083 ng·m<sup>-3</sup>. Les deux échantillons qui ont été collectés respectivement en juin et en août présentent des valeurs significativement plus élevées que les autres. Les concentrations Fe<sub>tot</sub> sont dans l'intervalle 69 - 425 ng·m<sup>-3</sup>. Les valeurs les plus élevées sont observées aux mois de juin, août et octobre, mais l'écart avec les autres échantillons est moins élevé que dans le cas de l'aluminium.

Les valeurs pour le magnésium (Mg<sub>tot</sub>), le potassium (K<sub>tot</sub>), le phosphate (P<sub>tot</sub>), le chrome (Cr<sub>tot</sub>), le silicium (Si<sub>tot</sub>), et le titane (Ti<sub>tot</sub>) sont présentées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3 : Concentrations en aluminium, silice, potassium, magnésium, phosphore, titane, fer et chrome pour les échantillons collectés au Cap Ferrat (exprimées en ng·m<sup>-3</sup>).**

Sample name	Al <sub>tot</sub>	Si <sub>tot</sub>	K <sub>tot</sub>	Mg <sub>tot</sub>	P <sub>tot</sub>	Ti <sub>tot</sub>	Fe <sub>tot</sub>	Cr <sub>tot</sub>
CF281005	42 ± 4	314 ± 21	51 ± 2	142 ± 32	25 ± 2	<	210 ± 12	58 ± 4
CF221105	69 ± 4	194 ± 9	90 ± 5	202 ± 27	4 ± 1	<	69 ± 4	6 ± 2
CF131205	100 ± 12	335 ± 41	123 ± 12	156 ± 19	5 ± 1	5 ± 1	106 ± 13	7
CF070206	134 ± 14	317 ± 24	211 ± 13	217 ± 21	8 ± 2	6 ± 1	88 ± 21	<
CF210306	70 ± 9	214 ± 31	184 ± 18	54 ± 12	10 ± 3	<	69 ± 12	<
CF060406	163 ± 16	409 ± 32	153 ± 13	208 ± 8	8 ± 2	8 ± 2	104 ± 21	<
CF060606	683 ± 42	1539 ± 132	322 ± 35	421 ± 36	11 ± 3	35 ± 3	286 ± 54	<
CF010806	1083 ± 98	2797 ± 221	439 ± 23	746 ± 54	27 ± 7	53 ± 4	425 ± 72	<

Ce tableau met en évidence quelques valeurs surprenantes, notamment les valeurs élevées du chrome et du phosphore dans l'échantillon CF281005.

Pour mieux mettre en évidence les informations concernant la nature et la source des particules, les facteurs d'enrichissement, crustaux et marins (voir encadré IV.1), ont été calculés. Les facteurs d'enrichissement marins utilisent habituellement le sodium comme élément de référence, or cet élément n'a pas été déterminé ici. Le magnésium non crustal

$$Mg_{\text{non-crustal}} = Mg_{\text{tot}} - (Al_{\text{tot}} * Mg_{\text{crustal}} / Al_{\text{crustal}})$$

a donc été utilisé comme référence pour le calcul des facteurs d'enrichissement marins. Les valeurs des facteurs d'enrichissement, crustaux et marins, sont présentées dans le tableau V.4.

Les facteurs d'enrichissement crustaux du fer montrent une valeur > 5 pour l'échantillon CF281005R signifiant une source non crustale probable. Les autres facteurs d'enrichissement crustaux du fer montrent une évolution au cours de l'année, se rapprochant progressivement de l'unité en été, ce qui traduit une source de fer exclusivement minérale pendant cette période de l'année. Au site du Cap Ferrat le fer d'origine crustal peut correspondre à des particules issues du désert du Sahara ayant été transpor-

tées au dessus de la mer Méditerranée. Ce phénomène est largement établi et documenté pour cette zone (voir chapitre III).

**Tableau V.4 : Facteurs d'enrichissement, crustaux et marins, pour les échantillons du cap Ferrat.**

Échantillon	Facteurs d'enrichissement crustaux							Facteurs d'enrichissement marins		
	Si	K	Mg	P	Ti	Fe	Cr	Al	K	Fe
$[X_{\text{tot}}]_{\text{ref}}/[Y_{\text{tot}}]_{\text{ref}}^1$	3,9	0,37	0,17	0,009	0,04	0,4	0,0005	0,0000007	0,27	0,000001
CF281005	1,9	3,3	19,8	<b>64,9</b>	N,D,	<b>12,5</b>	<b>3057</b>	446052	1,4	1561723
CF221105	0,7	3,5	17,2	5,7	N,D,	2,5	186	519459	1,8	365722
CF131205	0,8	3,3	9,2	6,1	1,2	2,6	152	1024572	3,3	759200
CF070206	0,6	4,3	9,5	6,8	1,2	1,6	N,D,	984216	4,0	451538
CF210306	0,8	<b>7,1</b>	4,5	<b>15,9</b>	N,D,	2,5	N,D,	2375167	<b>16,3</b>	1645210
CF060406	0,6	2,5	7,5	5,5	1,3	1,6	N,D,	1288199	3,1	575075
CF060606	0,6	1,3	3,6	1,8	1,3	1,0	N,D,	3192341	3,9	936745
CF010806	0,7	1,1	4,1	2,7	1,2	1,0	N,D,	2754393	2,9	757258

<sup>1</sup>: L'élément Y de référence est Al pour les facteurs d'enrichissement crustaux et Mg pour les facteurs d'enrichissement marins.

Les facteurs d'enrichissement, crustaux et marins, non seulement fournissent une indication sur la variabilité de la nature du fer contenu dans les aérosols, mais ils mettent aussi en évidence des particularités propres à certains échantillons. L'échantillon CF281005R montre un facteur d'enrichissement crustal élevé pour le chrome et le phosphore, signifiant une particule d'origine anthropique probable, propre à cet échantillon. Les sources du chrome sont mal documentées, mais il semble être un marqueur d'activités d'incinération. Ceci a également été mis en avant sur le site du Cap Ferrat pour le phosphore [Migon *et al.*, 2002]. L'échantillon CF210306R montre un facteur d'enrichissement marin élevé pour le fer et un facteur d'enrichissement, crustal et marin, élevé pour le potassium, indiquant la présence probable d'aérosols issus de feux de biomasse [Andreae, 1983]. Dans le cas du site du Cap Ferrat, compte tenu de la période de l'année (mars), le feu de biomasse est très vraisemblablement d'origine locale (entretien de jardin).

## 2. SOLUBILITÉ ET DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE : ÉTAT DES CONNAISSANCES

Dans un article consacré au dépôt de fer par les poussières minérales à la surface de l'océan, Mahowald *et al.* [2005] ont effectué une compilation de la littérature sur la dissolution du fer atmosphérique. Mais aucune évaluation, qualitative ou quantitative, tenant compte des protocoles expérimentaux, parfois fort divergents, n'a été réalisée. Il ressort alors de cette compilation que les valeurs de dissolution sont comprises dans un intervalle <1% - 85 %. Afin de mieux contraindre cet intervalle, les données de la littérature sont ici classées selon trois critères: (1) la nature de la phase solide (particules atmosphériques), (2) la nature de la phase liquide dans laquelle la dissolution a été mesurée, et (3) le protocole

qui a été mis en oeuvre pour mesurer la dissolution. Seules les publications traitant des échanges du fer, entre la phase solide atmosphérique (les aérosols) et la phase liquide, seront revues.

(1) Selon la phase solide qui a été utilisée, on distinguera deux types :

- les échantillons d'aérosols collectés *in situ* par pompage sur des membranes filtrantes ; on parlera de « Collectés sur filtre » ;
- les échantillons sous forme de poudres, constitués soit de dépôts massifs d'aérosol collectés sur des tamis dans des zones proches des sources, soit de fractions tamisées de particules récoltées dans une zone-source ; on parlera de « Poudres proxy ».

(2) Selon la phase liquide dans laquelle la dissolution a été mesurée, on distinguera trois types :

- les eaux de mer, qui seront désignées par l'abréviation « Edm » (pH proche de 8) ;
- l'eau désionisée, qui sera désignée par l'abréviation « EDI » (pH proche de 5) ;
- les solutions, d'eau de mer ou d'eau désionisée, acidifiées, qui seront désignées « Acidifiés »

(3) Selon le protocole utilisé pour mesurer la dissolution, on distinguera trois types :

- les protocoles réalisés dans des enceintes closes, l'eau restant en contact avec la phase solide pendant un temps variable (de quelques minutes à plusieurs jours) ; on parlera de « Batch » ;
- les protocoles réalisés dans des réacteurs, avec introduction de la phase liquide en flux continu, la dissolution se faisant sur des poudres ; on parlera de « Open Flow » ;
- les protocoles réalisés par passage de la phase liquide à travers un filtre, support des aérosols collectés *in situ* ; on parlera de « Leaching ».

Le tableau V.5 récapitule les données, issues de la littérature, qui concernent la dissolution du fer atmosphérique dans diverses solutions aqueuses. Les valeurs de dissolution, maximales et minimales, sont exprimées en pourcentage de fer dissous par rapport au fer total introduit. Les valeurs moyennes ne constituent pas un bon indicateur en raison de la dispersion, importante et inégale, des valeurs mesurées.

28 références sont répertoriées dans ce tableau, leurs dates de parution s'étalant de 1990 à 2007. Des études antérieures ont été volontairement omises. Par ailleurs, les travaux de *Buck et al. [2006]* et de *Chen et al. [2006]* sont mentionnées deux fois, car les mesures de dissolution ont été effectuées dans deux phases liquides différentes, et constituent donc deux entrées de tableau.

Ce tableau illustre la variabilité des valeurs de dissolution, déjà mise en avant par *Mahowald et al. [2005]*. Aussi bien les valeurs de dissolution minimales (0,001 % - 5 %) que les valeurs de dissolution maximales (0,02 % - 60 %) se répartissent sur plus de trois ordres de grandeur. En dehors des conclusions propres à chacune des études, cette compilation de données permet de montrer certaines tendances liées aux conditions expérimentales.

**Tableau V.5 : Données de dissolution ayant fait l'objet d'une publication.**

Nom de l'étude	Phase liquide	pH	Phase solide	Protocole	Valeur de dissolution minimale (%)	Valeur de dissolution maximale (%)
Zhuang <i>et al.</i> , 1992	Acidifié	4,5	Collecté sur filtre	Batch	4	55
Siefert <i>et al.</i> , 1999	Acidifié	4,2	Collecté sur filtre	Batch	0,1	3,5
Johanson et Siefert, 2000	Acidifié	4,2	Collecté sur filtre	Batch	0,1	4
Baker et Jickells, 2006	Acidifié	4,7	Collecté sur filtre	Batch	0,5	54
Chen et Siefert, 2004	Acidifié	4,5	Collecté sur filtre	Batch	0,5	60
Zhu <i>et al.</i> , 1997	Acidifié	1	Collecté sur filtre	Batch	4	13
Mackie <i>et al.</i> , 2005	Acidifié	1-10	Poudre proxy	Batch	0,1	22
Mackie <i>et al.</i> , 2006	Acidifié	1-3	Poudre proxy	Batch	5	32
Spokes et Jickells, 1995	Acidifié	2-8	Poudre proxy	Batch	0,2	4,7
Spokes <i>et al.</i> , 1994	Acidifié	8	Poudre proxy	Batch	0,1	0,1
Desboeufs <i>et al.</i> , 1999	Acidifié	4,5	Poudre proxy	Open Flow	0,03	0,05
Desboeufs <i>et al.</i> , 2004	Acidifié	4,5	Poudre proxy	Open Flow	0,04	35,7
Chester <i>et al.</i> , 1993	Edm		Collecté sur filtre	Batch	1	6
Chen <i>et al.</i> , 2006	Edm		Collecté sur filtre	Batch	0,003	2
Hsu <i>et al.</i> , 2005	Edm		Collecté sur filtre	Batch	0,1	10
Zhuang <i>et al.</i> , 1990	Edm		Collecté sur filtre	Batch	5	55
Guieu <i>et al.</i> , 2005	Edm		Collecté sur filtre	Batch	0,6	2
Buck <i>et al.</i> , 2006	Edm		Collecté sur filtre	Leaching	0,3	26
Wu <i>et al.</i> , 2007	Edm		Collecté sur filtre	Leaching	2	9
Visser <i>et al.</i> , 2003	Edm		Poudre proxy	Batch	0,044	0,16
Bonnet et Guieu, 2004	Edm		Poudre proxy	Batch	0,05	2
Mendez <i>et al.</i> , <i>sub.</i>	Edm		Poudre proxy	Batch	0,03	10
Chuang <i>et al.</i> , 2005	EDI		Collecté sur filtre	Batch	0,1	5
Chen <i>et al.</i> , 2006	EDI		Collecté sur filtre	Batch	0,5	19
Guerzoni, 1999	EDI		Collecté sur filtre	Batch	0,1	13
Buck <i>et al.</i> , 2006	EDI		Collecté sur filtre	Leaching	0,4	53
Sedwik <i>et al.</i> , 2007	EDI		Collecté sur filtre	Leaching	0,44	19
Guieu et Thomas, 1996	EDI		Poudre proxy	Batch	0,001	0,02
Guieu <i>et al.</i> , 2002	EDI		Poudre proxy	Batch	0,05	0,24

**La nature de la phase liquide semble intervenir sur la dissolution.** Si on considère les moyennes des valeurs de dissolution maximales, regroupées par type de phase liquide, on observe une diminution de ces valeurs moyennes dans le sens :

Acidifié ( $23,6 \pm 23$ ,  $n = 12$ ) > EDI ( $18,3 \pm 18,7$ ,  $n = 6$ ) > Edm ( $12,2 \pm 16,8$ ,  $n = 10$ ).

Les écart-types rattachés à ces valeurs moyennes sont importants, en raison de la diversité des critères « phase solide » et « protocole ». A critères « phase solide » et « protocole » égaux, l'effet de la nature de la phase liquide est encore plus évident. Néanmoins, ceci ne présente guère d'intérêt. En effet, les valeurs du pH de l'eau de mer sont proches de 8, de l'eau désionisé proches de 5.5, et les solutions



acidifiées ont été ajustées à des pH très variables, mais généralement inférieurs à 5. L'effet du pH, à lui seul, d'après les connaissances élémentaires de chimie inorganique du fer en solution, peut être à l'origine de l'effet du critère « phase liquide ». Par contre, il serait important de savoir qu'elle est la valeur de pH représentative des processus naturels. Cette question sera abordée à la fin du chapitre.

En comparant les valeurs de dissolution pour les différents types de phase solide, **on observe, en moyenne, une plus forte dissolution pour les « Collectés sur filtre » que pour les « Poudres proxy »**. Même si un effet du critère « protocole » est à prendre en compte, deux causes inhérentes à la phase solide peuvent être avancées. (1) Les particules sont globalement d'un diamètre moyen plus important pour les « Poudres proxy » que pour les « Collectés sur filtre » dont les particules collectées ont subi un transport atmosphérique. Le rapport surface / volume des particules diminuant avec leur taille, et en admettant que la réactivité est fonction de la surface exposée, les particules sont d'autant moins réactives qu'elles sont plus grosses. (2) Les particules des « Poudres proxy » n'ont généralement pas subi de transport atmosphérique. Comme il sera vu par la suite, plusieurs études montrent que le transport atmosphérique des particules, augmente leur capacité de dissolution.

Enfin, le critère « protocole » montre, lui aussi, un effet sur les valeurs de dissolution. A critère « phase solide » égal, **le protocole « Leaching » donne des valeurs de dissolution plus élevées que le protocole « Batch »**. Ceci va donner lieu à une part importante de la discussion en fin de chapitre.

En regardant en détail les études de dissolution dans l'eau de mer (critère « phase liquide », type « Edm »), une seule étude ([Zhuang et al., 1990]) montre des valeurs de dissolution systématiquement supérieures à 20 %. Dans le travail de Buck et al. [2006], sur les 62 échantillons étudiés, deux seulement ont une valeur de dissolution > 20 %, et six > 10 %. **Il apparaît que, à quelques exceptions près, la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer est globalement < 10 %.**

De toutes ces études, certaines tendances générales se dégagent.

- L'effet du pH de la phase liquide sur les valeurs de dissolution a été observé dans de nombreuses études [Zuang et al., 1990 ; Spokes et Jickells, 1995 ; Desboeufs et al., 1999 ; Mackie et al., 2005]. Deux études ont analysé la solubilité du fer, pour les mêmes aérosols, successivement dans l'eau désionisé, puis dans l'eau de mer, et ont montré que la solubilité est supérieure dans l'eau désionisé [Buck et al., 2006 ; Chen et al., 2006].
- Le terme « particule d'origine anthropique » désigne une particule dont la source est la conséquence d'une activité humaine, le plus souvent combustion ou activité mécanique industrielle. Toutes les études qui ont comparé la dissolution de particules d'origine anthropique et des particules d'origine désertique ont montré une plus forte solubilité du fer dans les particules d'origine anthropique. [Bonnet et Guieu, 2004 ; Sedwik et al., 2007 ; Desboeufs et al., 2005 ; Chuang et al., 2005 ; Hsu et al., 2005]. Cette différence de solubilité a été expliquée par des différences dans la forme physico-chimique du fer dans ces deux types de particules [Desboeuf et al., 2005].
- Plusieurs études ont fait état du rôle du transport sur la solubilité du fer atmosphérique. Différents mécanismes ont été décrits : Baker et Jickells [2006] suggèrent que la diminution de la taille des

particules au cours du transport, augmentant le rapport surface / volume, augmente le pourcentage de dissolution. *Meskhidze et al. [2003]* suggèrent qu'au cours du transport des masses d'air au dessus de zones polluées, le mélange avec des espèces chimiques issues de la pollution ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) est susceptible d'acidifier la surface des particules et d'augmenter la dissolution. *Zhuang et al. [1992]*, ainsi que *Johansen et Key [2006]*, suggèrent une augmentation de concentration de la forme Fe (II), largement plus soluble que la forme Fe (III), dans les aérosols sous l'action du rayonnement solaire au cours du transport au dessus des surfaces océaniques ; la présence d'un dérivé du diméthylsulfide, produit par certaines espèces de phytoplancton, pourrait catalyser cette réaction. Enfin, *Spokes et Jickells [1995]* et *Desboeufs et al. [2002]* suggèrent que les différents cycles d'évaporation / condensation que subit une particule lors de son transport atmosphérique pourraient augmenter la solubilité de certains éléments, mais cette action ne semble pas très marquée pour le fer. En effet, la solubilité du fer pour des particules atmosphériques ayant été préalablement soumises à des pH faibles n'est pas significativement différente de celles ne l'ayant pas été [*Spokes et Jickells, 1995*].

- *Bonnet et Guieu, [2004]* et *Mackie et al. [2005]* ont montré qu'en diminuant la concentration des particules dans la phase liquide, la solubilité du fer augmente.
- De même, plusieurs études montrent que le pourcentage de dissolution est inversement proportionnel à la concentration de fer total dans l'aérosol [*Zhuang et al., 1990 ; Baker et Jickells, 2006 ; Buck et al., 2006*]. Diverses explications ont été avancées.

Des tentatives de simulation à l'échelle globale de l'impact de divers processus atmosphériques sur la dissolution du fer atmosphérique ont fait l'objet de trois publications, ces trois dernières années. *Hand et al., [2004]* ont intégré des modules, modifiant la solubilité du fer transporté par les aérosols en fonction de l'irradiation subie par les particules et de leur contact avec les nuages, dans un modèle global de poussières minérales. *Luo et al. [2005]* ont introduit, en plus des modules de l'étude précédente, d'autres modules permettant de prendre en compte l'effet des réactions de diverses espèces chimiques dans l'atmosphère sur la solubilité du fer atmosphérique. Ces deux tentatives n'ont pas permis de reproduire les valeurs de dissolution mesurées par divers auteurs, indiquant que la paramétrisation utilisée pour simuler la dissolution est insuffisante. Enfin, *Fan et al. [2006]* ont développé une nouvelle paramétrisation de la solubilité du fer atmosphérique dans un modèle global de poussières, prenant en compte les processus liés au transport des particules. Bien qu'en reproduisant mieux que les deux approches précédentes les différences de solubilité observées à la surface du globe, cette étude n'apporte pas non plus de résultats conformes aux observations expérimentales.

Cette première partie a permis d'illustrer que la grande variabilité dans les valeurs de dissolution de fer atmosphérique estimé est largement due à la variabilité des protocoles utilisés pour les mesurer ; cependant, **il semble ressortir d'un grand nombre d'études que l'origine (source) et « l'histoire » (transport) des particules dans l'atmosphère influencent la solubilité du fer qu'elle transporte.** Ceci est l'objet de la partie suivante.

### 3. IMPACT DE L'ORIGINE ET DE « L'HISTOIRE » DE L'AÉROSOL SUR LA SOLUBILITÉ DU FER

Les caractéristiques essentielles des aérosols, qui ont fait l'objet de cette étude, sont ici brièvement rappelées.

- Lors de la campagne BIOSOPE sept échantillons d'aérosol ont été collectés, dont six présentent des concentrations extrêmement faibles en poussières contenant du fer. Il s'agit d'aluminosilicates qui présentent les signes d'un transport sur de longues distances. Un échantillon (BIO8) contient des particules vraisemblablement issues des zones anthropisées de la côte chilienne.
- Lors de la campagne SAZ-SENSE huit échantillons ont été collectés. Deux échantillons (AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8) présentent des concentrations en particules plus élevées que les autres, dues à des événements de poussières australiennes ou à d'importants feux de biomasse.
- Huit échantillons d'aérosol collectés au Cap Ferrat seront exploités ici. Ceux-ci ont été choisis car ils représentent la variabilité du dépôt en ce site.

Le protocole expérimental qui a été utilisé, sur l'ensemble des échantillons, pour déterminer la solubilité du fer sera décrit et discuté, puis les résultats des expériences de dissolution seront présentés et discutés.

#### 3.1. PROTOCOLE POUR LA MESURE DE LA DISSOLUTION DANS L'EAU DE MER DU FER ATMOSPHÉRIQUE CONTENU DANS UN AÉROSOL COLLECTÉ SUR FILTRE

Un protocole expérimental a été mis au point pour mesurer la dissolution dans l'eau de mer du fer atmosphérique contenu dans les aérosols collectés sur filtre. Il a été dérivé à la fois de l'approche « *leaching* », décrite par Buck *et al.* [2006] et Sedwick *et al.* [2006], et de l'approche « *Batch* », utilisée dans de nombreuses études antérieures. Tous les échantillons ont été traités selon le même protocole. La seule différence dans les conditions expérimentales a été la nature des filtres utilisés : des filtres en acétate de cellulose au Cap Ferrat, des filtres en polycarbonate dans les zones de l'hémisphère Sud. Il est admis ici que cette différence n'a pas d'influence sur les valeurs mesurées, bien qu'aucune étude antérieure ne l'ait démontré. Les mesures de dissolution ont été réalisées dans de l'eau de mer, collectée sur chacun des sites échantillonnés, et filtrée ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ). Les informations concernant les différentes eaux de mer utilisées sont résumées dans le tableau V.6.

Ce protocole en deux « étapes » a été choisi pour deux raisons :

- l'utilisation d'un protocole de type « *leaching* » comme première étape semble particulièrement adaptée pour l'étude des aérosols collectés sur filtre, en minimisant les problèmes d'adsorption sur le filtre et sur les parois des récipients ;
- l'utilisation du protocole « *Batch* » après cette première étape doit permettre de déterminer si une part du fer des particules n'est que lentement soluble et donc est non mesurable par le protocole « *leaching* ».

**Tableau V.6 : Description des eaux de mer filtrées utilisées dans les expériences de dissolution.**

Série de dissolution	Eau de mer utilisée	Date de collecte	Profondeur	dFe
Cap Ferrat	DYF-mai06-10m*	10/06/2006	10 m	$0.18 \pm 0.01$
BIOCOPE	EGY*	27/11/2004	Surface	$0.12 \pm 0.01$
SAZ-SENSE	Station process 2**	02/02/2007	15 m	$0.09 \pm 0.01$

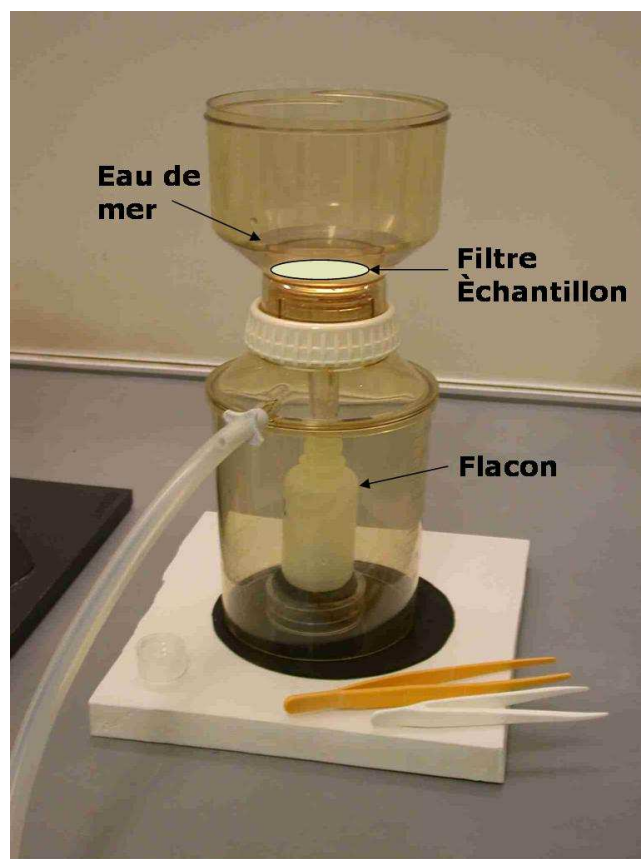
\* Prélévé avec le système de pompage propre présenté au chapitre II, \*\* Prélévé dans une bouteille NISKIN®.

La veille de l'expérience, une fiole en *Teflon*®, blanche et opaque, à bouchon à vis (fiole de réaction « Batch ») est remplie de 200 mL d'eau de mer, ceci pour permettre l'installation d'un équilibre entre les parois du récipient et la phase liquide, minimisant ainsi les effets d'absorption sur les parois. Le jour de l'expérience, la fiole est vidée, puis remplie à nouveau de 200 mL d'eau de mer.

Le filtre d'aérosol est mis en place sur une fiole de filtration *Nalgene*® en polypropylène (Figure V.4). Deux flacons de 60 ml sont abondamment rincés à l'eau ultra-pure, puis avec un petit volume d'eau de mer. Un de ces flacons est relié à la sortie du filtre et placé dans la fiole de filtration (Figure V.4). La fiole de filtration est reliée à une pompe à vide. 60 mL d'eau de mer sont versés dans l'entonnoir, support du filtre, et la filtration (par aspiration) est mise en route. Le temps du *leaching* (15 - 30 sec) est mesuré.

Ce premier filtrat sera désigné « Insta<sub>1</sub> ». Immédiatement après son retrait, le deuxième flacon est placé dans la fiole de filtration et un second passage d'eau de mer sur le filtre est réalisé dans les conditions précédemment décrites. Ce second filtrat sera désigné « Insta<sub>2</sub> ».

Le filtre support de l'aérosol est alors récupéré et placé dans la fiole, préalablement remplie de 200 mL d'eau de mer, comme indiqué plus haut. Le moment d'immersion du filtre sera désigné « T<sub>0</sub> ». La fiole est agitée manuellement toutes les 6 - 10 heures. Un aliquote de 60 mL est retiré après 24 heures, et sera désigné « T<sub>1</sub> », puis un deuxième aliquote de 60 mL est prélevé après 72 heures, et sera désigné « T<sub>2</sub> ». Chaque aliquote est alors filtré avec un débit de 3 mL·min<sup>-1</sup> (régulé par une pompe péristaltique) sur une cartouche *Osmo-nics*® *Cameo 17N.22* (membrane en nylon, diamètre 17 mm, porosité 0.22 µm), préalablement nettoyée à l'acide, puis abondamment rincée à l'eau ultra-pure.



**Figure V.4 :** Fiole de filtration utilisée pour le « leaching ».

Les temps  $T_1$  et  $T_2$  ont été choisis les plus courts possible tout en permettant de mesurer un signal significatif.

Les quatre flacons ( $Insta_1$ ,  $Insta_2$ ,  $T_1$ , et  $T_2$ ), contenant chacun 60 mL d'eau de mer avec une part de fer dissous, sont immédiatement acidifiés avec 60  $\mu$ L de HCl 30 %. Leurs contenus en fer dissous sont déterminés par FIA (chapitre II).

Pour chaque campagne en mer, trois types de « blancs » ont été déterminés en utilisant de l'eau de mer ( $[dFe] = 0,1$  nM) : (1) le blanc de la fiole de filtration sans filtre, (2) le blanc de la fiole avec un filtre lavé, et (3) le blanc de la fiole avec un filtre blanc de la campagne correspondante. Sans exception, les blancs ont été en-dessous du seuil de détection du fer dissous.

Ce protocole, aboutissant à quatre mesures par aérosol ( $Insta_1$ ,  $Insta_2$ ,  $T_1$  et  $T_2$ ) a été systématiquement utilisé :

- la partie type « leaching » (mesures  $Insta_1$  et  $Insta_2$ ) concerne la part de fer instantanément soluble, qui sera appelée par la suite « FER INSTANTANÉ » ;
- la partie type « Batch » (mesures  $T_1$  et  $T_2$ ) concerne une éventuelle part de fer qui n'est pas instantanément soluble, et qui sera appelée par la suite « FER TARDIF ».

### 3.2. RÉSULTATS

Les résultats des expériences de dissolution seront exprimés par deux paramètres :

(1) la *QUANTITÉ DE FER SOLUBLE* ( $Fe_{diss}$ )

qui est la quantité de fer dans la phase liquide, divisée par le volume d'air (qui a été filtré sur la membrane support de l'échantillon) ; ce paramètre, exprimé en  $ng \cdot m^{-3}$ , indique la concentration absolue du fer soluble qui a été mis en évidence dans l'aérosol ;

(2) la *FRACTION DU FER SOLUBLE* (ou *SOLUBILITÉ DU FER*) ( $\%_{Fe-diss}$ )

qui est la quantité de fer soluble ( $Fe_{diss}$ ), divisée par la quantité de fer total ( $Fe_{tot}$ ), par mètre cube d'air filtré, multiplié par 100 ; ce paramètre, exprimé en %, indique la concentration du fer soluble normalisée au fer total dans l'aérosol.

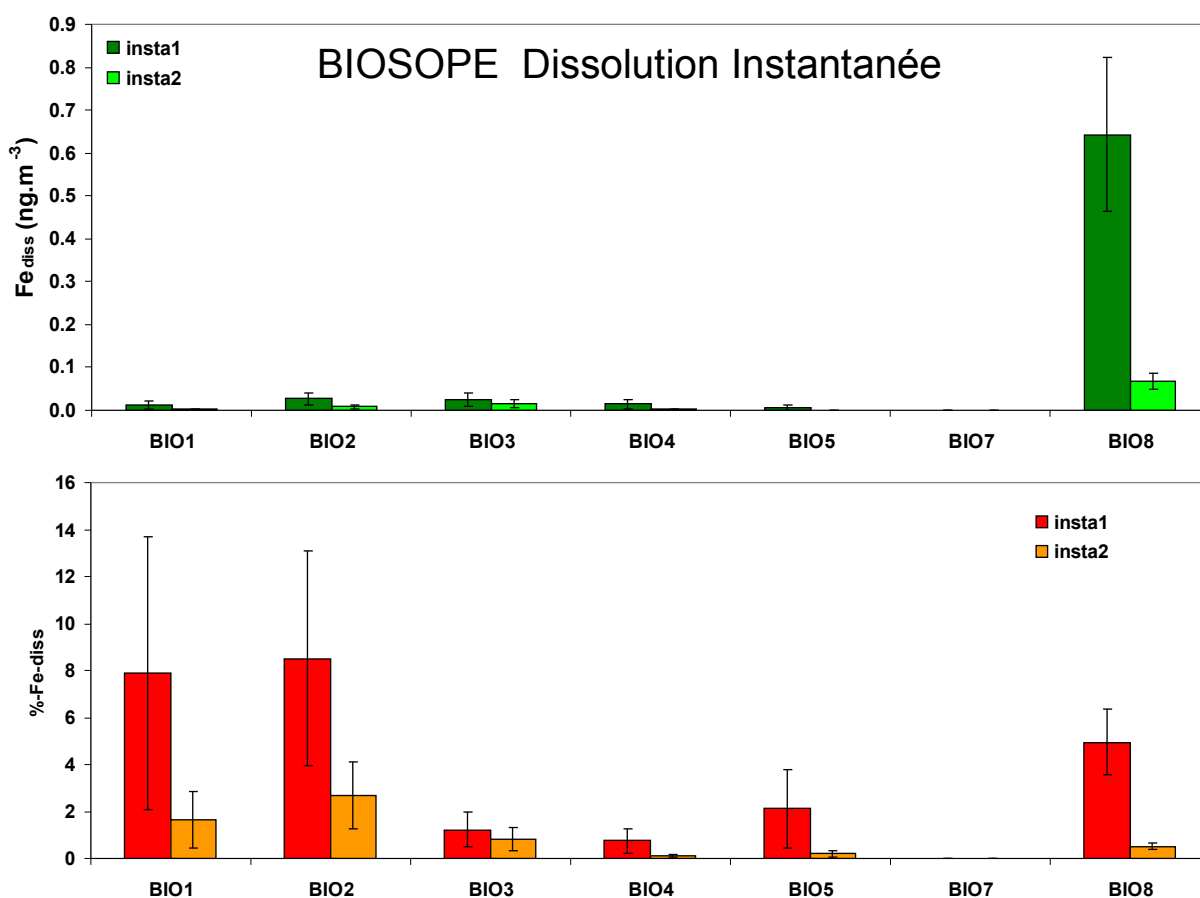
**Il est important d'enlever ici toute ambiguïté sur l'utilisation du terme « soluble ». Il représente (pour cette étude) le fer provenant des particules d'aérosol et pouvant passer à travers une membrane de 0,2  $\mu$ m.** L'utilisation de ce terme dans cette étude, qui prend en compte le fer colloïdal, est donc différente de son utilisation dans d'autres études qui estiment le « fer soluble » dans l'eau de mer comme étant la part de fer d'une taille inférieure à 0,02  $\mu$ m.

Les résultats sont présentés ci-après sous forme de graphiques. Pour chaque campagne, une figure différente présente les valeurs de dissolution instantanée ( $Insta_1$  et  $Insta_2$ ) et les valeurs de dissolution tardive ( $T_1$  et  $T_2$ ). Pour chaque figure, un diagramme présente la *QUANTITÉ DE FER SOLUBLE* ( $Fe_{diss}$ ) en haut et la *FRACTION DU FER SOLUBLE* (ou *SOLUBILITÉ DU FER*) ( $\%_{Fe-diss}$ ) en bas. Les valeurs présentées graphi-

quement ici sont reportées sous forme de tableaux en annexe 5. Il est à noter que pour chacune de ces figures, l'échelle de l'axe des ordonnées change.

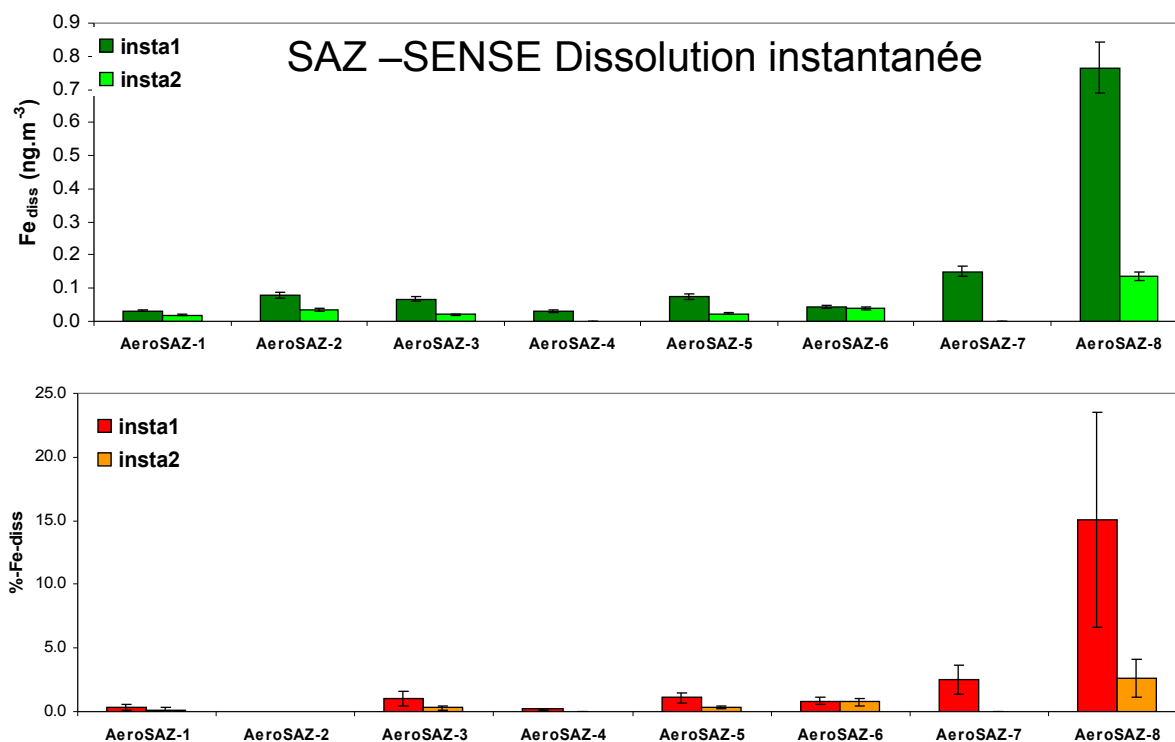
Les mesures de dissolution instantanée de l'ensemble des échantillons de la campagne BIOSOPE sont illustrées en figure V.5 (mesures  $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ). Il n'y a pas de résultat disponible pour l'échantillon BIO7 en raison d'une erreur de manipulation. Le fer tardif (mesures  $T_1$  et  $T_2$ ) sur les échantillons de la campagne BIOSOPE est en dessous de la limite de détection (cette limite correspond pour ces échantillons à une *QUANTITÉ DE FER SOLUBLE*  $< 0,0005 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), sauf sur l'échantillon BIO8 dont les valeurs sont comme suit :

mesure  $T_1$  :  $\text{Fe}_{\text{diss}} = 0,08 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $\%_{\text{Fe-diss}} = 0,6 \%$  / mesure  $T_2$  :  $\text{Fe}_{\text{diss}} = 0,07 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $\%_{\text{Fe-diss}} = 0,5 \%$ .

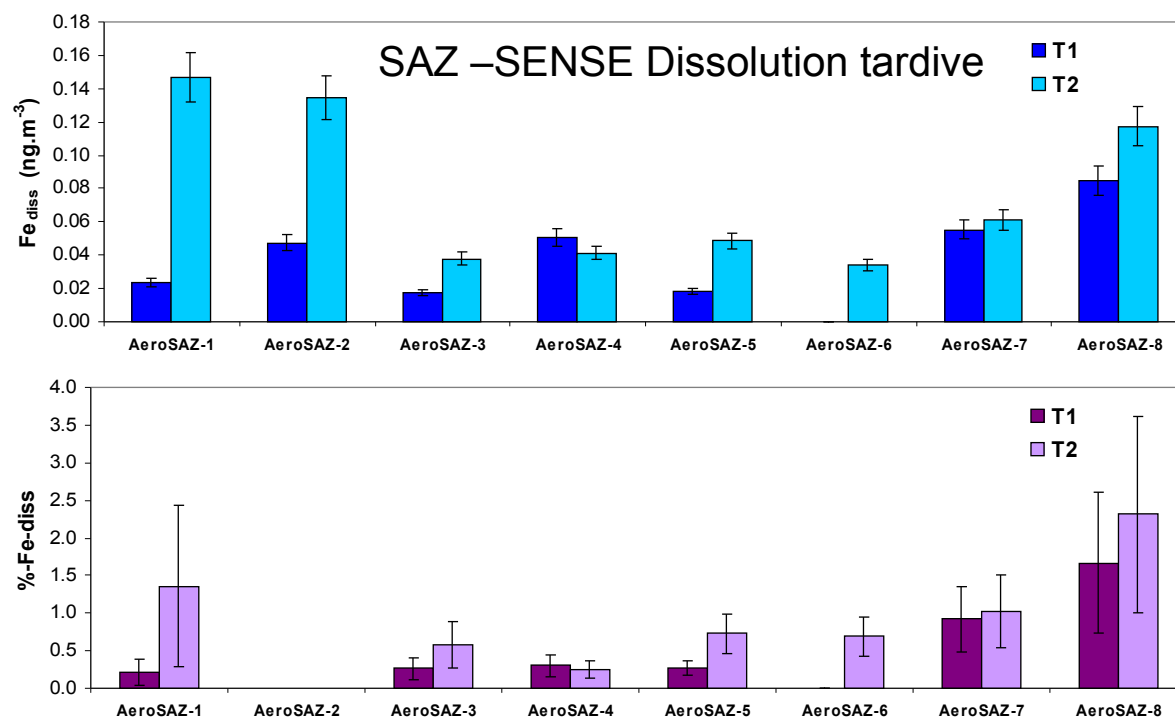


**Figure V.5 :** FER SOLUBLE ( $\text{Fe}_{\text{diss}}$ ) et SOLUBILITÉ DU FER ( $\%_{\text{Fe-diss}}$ ) des échantillons de la campagne BIOSOPE pour les mesures du FER INSTANTANÉ ( $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ). Les mesures de FER TARDIF ( $T_1$  et  $T_2$ ) sont en dessous de la limite de détection pour cette série d'échantillons.

Les mesures de dissolution instantanée (mesures  $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ) de l'ensemble des échantillons de la campagne SAZ-SENSE sont illustrées en figure V.6. La mesure  $\text{Insta}_2$  n'a pas pu être effectuée sur les échantillons AeroSAZ-4 et AeroSAZ-7 en raison d'un problème technique. Les mesures de dissolution tardive (mesures  $T_1$  et  $T_2$ ) sont illustrées en figure V.7 pour cette série. Il n'existe pas de valeur normalisée pour l'échantillon AerosAZ-2, car le fer total n'a pas pu être mesuré sur cet échantillon.

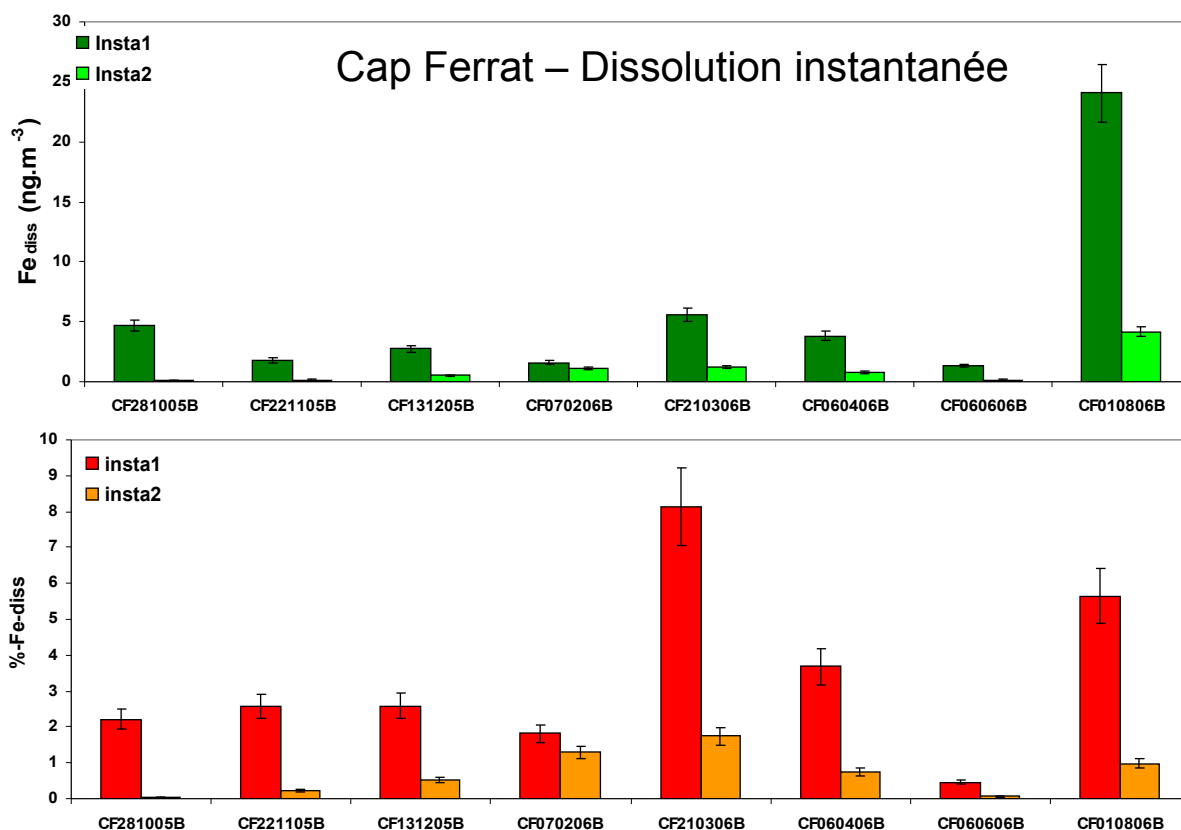


**Figure V.6** : FER SOLUBLE ( $Fe_{diss}$ ) et SOLUBILITÉ DU FER ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons de la campagne SAZ-SENSE pour les mesures du FER INSTANTANÉ ( $Insta_1$  et  $Insta_2$ ).



**Figure V.7** : FER SOLUBLE ( $Fe_{diss}$ ) et SOLUBILITÉ DU FER ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons de la campagne SAZ-SENSE pour les mesures du FER TARDIF ( $T_1$  et  $T_2$ ).

Les mesures de dissolution instantanée (mesures  $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ) de l'ensemble des échantillons, collectés sur le site du Cap Ferrat sont illustrées en figure V.8 pour le fer instantané (mesures  $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ). Les mesures de dissolution tardive (mesures  $T_1$  et  $T_2$ ) sont illustrées en figure V.9 pour cette série.

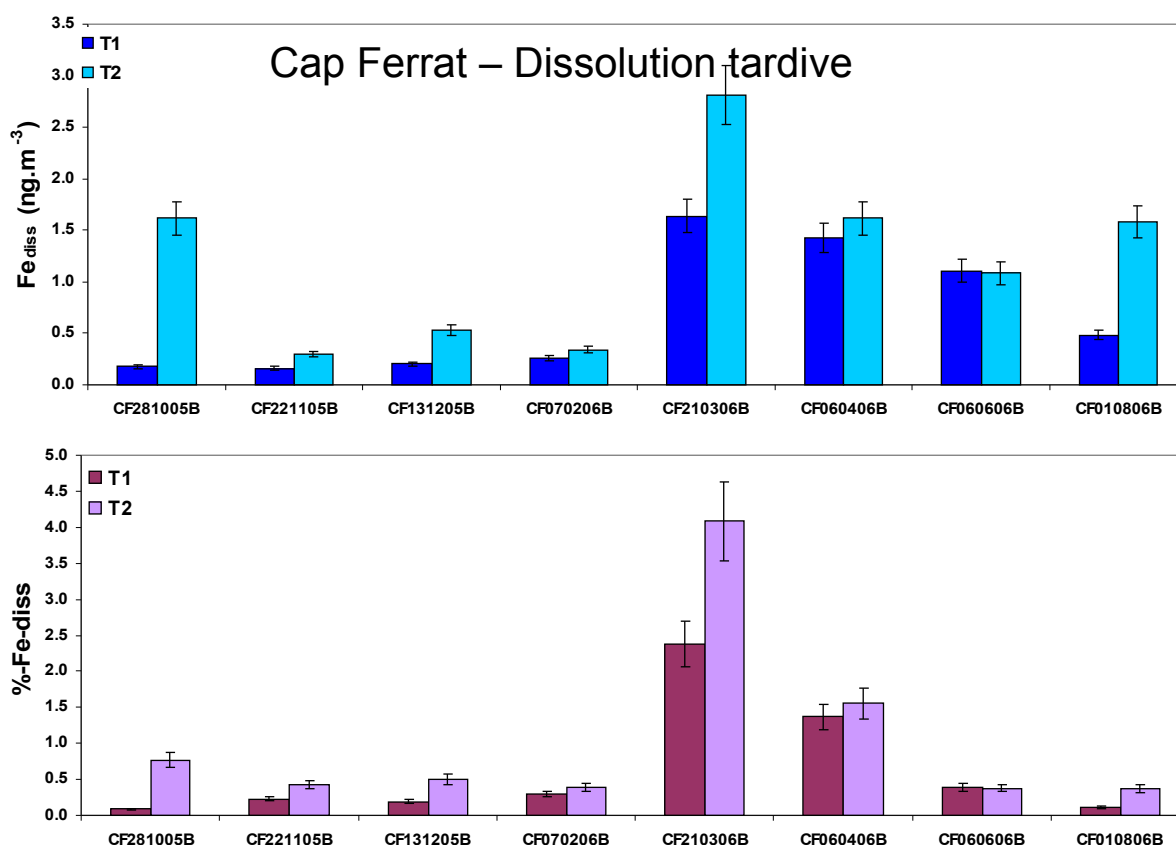


**Figure V.8 :** FER SOLUBLE ( $\text{Fe}_{\text{diss}}$ ) et SOLUBILITÉ DU FER ( $\%\text{Fe}_{\text{diss}}$ ) des échantillons du CAP FERRAT pour les mesures du FER INSTANTANÉ ( $\text{Insta}_1$  et  $\text{Insta}_2$ ).

Si on considère les résultats de *QUANTITÉ DE FER SOLUBLE* ( $\text{Fe}_{\text{diss}}$ ) dans leur ensemble, les valeurs sont comprises entre 0,01 et 24 ng.m<sup>-3</sup> pour  $\text{insta}_1$  et entre 0,001 et 4 ng.m<sup>-3</sup> pour  $\text{insta}_2$ . Pour la dissolution tardive les valeurs sont comprises entre des valeurs inférieures à la limite de détection et 2,8 ng.m<sup>-3</sup>. L'utilisation de ces valeurs pour l'interprétation de résultats obtenus sur des échantillons aussi contrastés n'est pas adaptée. Ces valeurs ne seront donc pas discutés par la suite. Il est, en effet, nécessaire de comparer des valeurs normalisées à la quantité de fer total pour discuter de l'influence de différents paramètres.

Si on considère donc les *FRACTIONS DE FER SOLUBLE* (ou *SOLUBILITÉ DU FER*) ( $\%\text{Fe}_{\text{diss}}$ ), les valeurs les plus élevées sont mesurées dans la fraction  $\text{Insta}_1$  et sont de l'ordre de 10 % pour certains échantillons répartis sur les trois séries de mesure. Les valeurs les plus faibles pour la mesure  $\text{Insta}_1$  sont de l'ordre de 0,1 %, indiquant donc des variations de la solubilité sur deux ordres de grandeur. La fraction  $\text{Insta}_2$





**Figure V.9** : FER SOLUBLE ( $Fe_{diss}$ ) et SOLUBILITÉ DU FER ( $\%Fe_{diss}$ ) des échantillons du CAP FERRAT pour les mesures du FER TARDIF ( $T_1$  et  $T_2$ ).

présente la même disparité que  $Insta_1$ , mais avec des valeurs plus faibles comprises entre 2 et 0,05 %. Les valeurs de dissolution tardives présentent une disparité plus faible avec des valeurs comprises entre 0,1 et 1,7 % à  $T_1$  et entre 0,25 et 2,5 % à  $T_2$  variant « seulement » sur un ordre de grandeur.

### 3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Certaines considérations générales sur ces résultats seront d'abord évoquées. Ensuite, en fonction des différentes caractéristiques des échantillons (décrites aux chapitre III et en première partie du présent chapitre), les résultats seront discutés, d'abord série par série, puis dans leur ensemble, pour dégager, si possible, des règles générales régissant la dissolution.

#### 3.3.1. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES RÉSULTATS

*Buck et al. [2006]* indique que 95 % du fer soluble instantané mesuré par « leaching » est dissous dans les premiers 100 mL de solution traversant le filtre. Dans notre travail, deux « leaching » successifs ( $Insta_1$  et  $Insta_2$ ) ont permis de montrer que pour chaque échantillon **l'épreuve de «leaching »  $insta_1$  entraîne la majorité du fer soluble instantané**. Seulement pour un échantillon (AeroSAZ-6), la frac-

tion  $\text{Insta}_1$  représente plus de 30 % de la fraction instantanée totale ( $\text{Insta}_1 + \text{Insta}_2$ ). Si on suppose que la tendance observée entre  $\text{insta}_1$  et  $\text{insta}_2$  est valable pour une troisième épreuve de « leaching », celle-ci permettrait de dissoudre moins de 10 % de fer soluble instantané supplémentaire (sauf pour AeroSAZ-6). **Il est donc admis, pour la suite, que la fraction ( $\text{Insta}_1 + \text{Insta}_2$ ) constitue une bonne estimation de la fraction de fer soluble rapidement.** Le rapport  $\text{Insta}_2 / \text{Insta}_1$  varie entre 0,01 et 0,9 (pour AeroSAZ-6), mais est largement distribué autour de 0,1. Aucune tendance liant les variations de ce rapport avec des paramètres permettant de décrire les échantillons d'aérosol n'a pu être mise en évidence.

La deuxième partie du protocole, la partie « Batch », devait permettre d'estimer la dissolution à deux temps différents et de mettre en évidence une fraction de fer soluble plus tardive, en plus de la fraction instantanée. Ceci a effectivement pu être mis en évidence pour la majorité des échantillons, pour lesquels cette dissolution tardive a pu être évaluée. Si on estime que la dissolution entre  $T_1$  et  $T_2$  est linéaire en fonction du temps [Wagener et al., sub], une vitesse de dissolution tardive exprimée en  $\%_{\text{Fe-diss}} \cdot \text{jours}^{-1}$  peut être établie pour chaque échantillon. Cette vitesse est comprise entre des valeurs nulles, voire négatives, et  $0,85 \%_{\text{Fe-diss}} \cdot \text{jours}^{-1}$ . Ces valeurs indiquent donc que, dans certains cas, l'adsorption peut être plus importante que la dissolution. Cependant, là encore, aucune tendance liant ces variations de vitesse de dissolution tardive et des paramètres permettant de décrire les échantillons d'aérosol n'a pu être mise en évidence. Il est à noter que le protocole « Batch » mis en oeuvre n'est pas parfaitement adapté à ce type d'étude quantitative. En effet, la présence du filtre peut entraîner une adsorption significative à sa surface. Enfin, il faut noter que la fraction de fer soluble instantanée est significativement plus importante que la fraction de fer soluble tardive ( $n = 15$ ).

En conséquence, les résultats de ces expériences de dissolution seront essentiellement discutés au regard de la fraction de fer soluble instantanée ( $\text{Insta}_1 + \text{Insta}_2$ ).

### 3.3.2. DISCUSSION DES RÉSULTATS SÉRIE PAR SÉRIE

#### **Filtres collectés lors de la campagne BIOSOPE**

Lorsqu'on considère la solubilité instantanée du fer (fraction de fer soluble) dans les échantillons collectés dans le Sud-Est Pacifique, les résultats sont surprenants : ces solubilités présentent une variabilité importante entre les échantillons BIO1 et BIO5 (valeurs comprises entre 0,9 et 11 %), alors que - comme montré précédemment - ni une différence de source, ni une différence d'aspect au microscope électronique, n'a pu être mise en évidence pour les particules de ces échantillons d'aérosol.

Il est important de noter que l'incertitude sur la solubilité du fer est très élevée, et l'interprétation de ces données d'autant plus hasardeuse que le nombre d'échantillons est faible. **Le résultat le plus important à retenir est le fait que la solubilité du fer des particules minérales qui ont subi un transport atmosphérique de longue distance est dans tous les cas  $< 12\%$  (mesures  $\text{insta}_1$  et  $\text{insta}_2$ ). Ce résultat est en désaccord avec les estimations de dissolution dans l'eau de mer, présentées par Zhuang et al. [1990].**

### **Filtres collectés lors de la campagne SAZ-SENSE**

D'après la quantité de fer total (chapitre IV), les échantillons numérotés de AeroSAZ-2 à AeroSAZ-7 sont considérés, malgré leur forte variabilité, comme un groupe représentatif des aérosols du secteur australien de l'océan Austral. La solubilité du fer de ces échantillons semble confirmer la nature homogène des aérosols dans ce secteur, aussi bien en ce qui concerne le fer instantané (mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub>), avec des valeurs de 0.2 - 2 %, que le fer tardif (mesures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>), dont les valeurs sont également proches de 1 %.

D'après la quantité de fer total, les échantillons AeroSAZ-1 et AeroSAZ-8, qui ont été collectés plus près des côtes de la Tasmanie et qui ont une concentration en fer total plus élevée (liée à des émissions australiennes de poussières), ont été classés ensemble. Pourtant ces deux échantillons diffèrent radicalement entre eux pour ce qui est de la solubilité de leur contenu en fer. Si on considère le fer instantané (mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub>), la solubilité du fer de l'échantillon AeroSAZ-8 est étonnamment élevée, alors que l'échantillon AeroSAZ-1 se comporte comme les autres échantillons considérés typiques du secteur SOAS. Si, au contraire, on considère le fer tardif (mesures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>) de l'échantillon AeroSAZ-8, la solubilité du fer est certes relativement élevée, mais elle ne montre pas l'écart important, observé pour le fer instantané, avec les autres échantillons.

Lors de la collecte de l'échantillon AeroSAZ-8, des aérosols issus de feux tasmaniens de biomasse ont été échantillonnés. Il semble donc que les aérosols issus de feux de biomasse présentent une solubilité du fer élevée, alors qu'aucun enrichissement particulier en fer total n'est observé. Cette solubilité élevée serait liée essentiellement au fer instantané. L'échantillon AeroSAZ-1, au contraire, semble beaucoup plus représentatif du fer transporté par des poussières minérales, avec une solubilité instantanée entre 0.2% et 2 %.

**Les aérosols issus de feux de biomasse contiendraient donc un fer facilement soluble dans l'eau de mer, immédiatement dissous à son contact.** Les seules valeurs connues de dissolution du fer, contenu dans des particules issues de feux de biomasse, sont celles décrites par *Guieu et al. [2005]*. Dans leur travail la forte solubilité du fer de ces aérosols avait bien été mise en évidence, mais le protocole expérimental n'avait pas permis de faire une distinction entre fer INSTANTANÉ et fer TARDIF.

### **Filtres collectés lors du suivi annuel au Cap Ferrat**

L'échantillon CF281005, qui est particulièrement riche en fer total (d'où probablement les valeurs de fer soluble relativement élevées), et qui présente certaines caractéristiques des aérosols issus des rejets d'incinérateurs urbains, ne présente aucune particularité, par rapport aux trois échantillons qui suivent, quant à la solubilité du fer. Le caractère « plus anthropique » de cet échantillon ne semble pas entraîner une solubilité plus importante. La conclusion de nombreuses publications (partie 1, ce chapitre) indiquant que le fer atmosphérique d'origine anthropique est plus soluble n'est pas vérifiée pour cet échantillon.

L'échantillon CF210306 présente certaines caractéristiques des aérosols issus de feux de biomasse. Là encore, comme pour l'échantillon AeroSAZ-8, la fraction du fer soluble est très élevée (10 %) pour le fer instantané (mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub>), elle l'est moins (7,5 %) pour le fer tardif (mesures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>). La

fraction du fer soluble est plus importante que celle mesurée, selon un protocole type « Batch », sur des échantillons similaires, dans l'étude de *Guieu et al. [2004]*, indiquant, l'importance de la détermination du fer instantané.

Les échantillons CF221105, CF131205, CF070206 et CF060406, au regard de leur composition chimique, peuvent être considérés représentatifs du bruit de fond habituel au Cap Ferrat, avec des particules légèrement enrichies en fer par rapport à des particules exclusivement minérales. La fraction du fer soluble de ces quatre échantillons est de l'ordre de 3 % pour le fer instantané (mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub>), et de l'ordre de 1 % pour le fer tardif (mesures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>). Il est intéressant de noter que ces échantillons correspondent à des secteurs de vent différents, ce qui montre que, sur le site du Cap Ferrat, les vents locaux ne sont pas forcément représentatifs des masses d'air dominantes.

Les échantillons CF060606 et CF010806 présentent la même composition en fer, typiquement crustale, mais se comportent de manière très différente l'un par rapport à l'autre, en ce qui concerne la solubilité. En effet, la fraction du fer soluble instantané (mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub>) est très faible sur l'échantillon CF060606, alors qu'elle est élevée sur l'échantillon CF010806. Pour le premier, plusieurs signes montrent que les particules sont issues de sources sahariennes et qu'elles ont subi un long transport au dessus de la Méditerranée, alors que pour le deuxième échantillon, malgré sa signature crustale typique, aucun signe ne témoigne d'un tel transport (voir chapitre III), ce qui rend probable un soulèvement local de poussières largement mélangées à des éléments d'origine anthropique, susceptibles d'augmenter la solubilité. Parmi ces éléments anthropiques, des molécules organiques de petite taille sont susceptibles de complexer le fer et de le rendre plus soluble dans l'eau de mer [*Siefert et al., 1994*]. Ces hypothèses n'ont pas pu être vérifiées au cours de ce travail.

### 3.3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS DANS LEUR ENSEMBLE

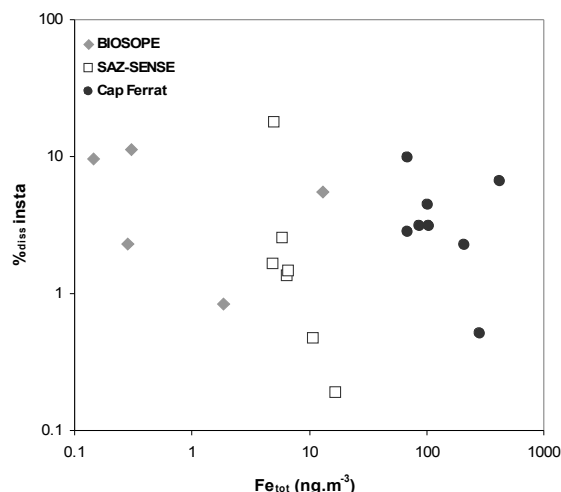
#### ***Dissolution instantanée***

Pour le fer instantané, la somme des valeurs des mesures Insta<sub>1</sub> et Insta<sub>2</sub> a été prise en considération. Sur la plupart des échantillons, plus de 70% du fer instantané a été retrouvé à la mesure Insta<sub>1</sub>.

Les résultats obtenus sur des échantillons isolés donnent des indications intéressantes. Ainsi, par exemple, les aérosols contenant des particules dont la signature montre une origine de feux de biomasse contiennent une part importante de fer instantané. Mais une étude réduite à quelques cas particuliers ne permet pas d'énoncer des règles générales.

Diverses études (voir partie 1, ce chapitre), utilisant des protocoles variés, ont montré un lien entre la concentration en fer (ou en particules minérales) et la dissolution. Pour étudier cet éventuel lien à partir de cette série de données (qui prend en compte un large spectre de conditions), la solubilité du fer instantané (fraction du fer soluble instantané ; %<sub>Fe-diss INSTA</sub> ; mesures Insta<sub>1</sub> + Insta<sub>2</sub>) a été retracée en fonction de la concentration en fer total des aérosols, dans un graphique à deux axes logarithmiques,

pour l'ensemble des échantillons des trois séries (deux campagnes en mer dans l'hémisphère Sud et échantillons sélectionnés à partir d'un suivi annuel au Cap Ferrat) en figure V.10.



**Figure V.10 :** Solubilité du FER INSTANTANÉ ( $Insta_1 + Insta_2$ ) en fonction de la concentration en fer total des aérosols pour l'ensemble des échantillons, classés par série.

La répartition des solubilités du fer instantané en fonction des concentrations en fer total, illustrée sur cette figure, semble aléatoire : en considérant l'ensemble des points, ces solubilités se situent dans un large intervalle (0.2 % - 20 %), quelque soit la concentration en fer total prise en considération, sauf aux très faibles concentrations de fer total, où cet intervalle semble tendre vers des valeurs proches de 10 %.

Dans cette figure V.10 les points ont été marqués différemment selon la série des échantillons à laquelle ils appartiennent. Aucune conclusion ne s'impose, si ce n'est le fait qu'un domaine de concentration en fer total différent a été échantillonné dans chacune de ces séries (concentrations domaine CAP FERRAT > concentrations domaine SAZ-SENSE > concentrations domaine BIOSOPE).

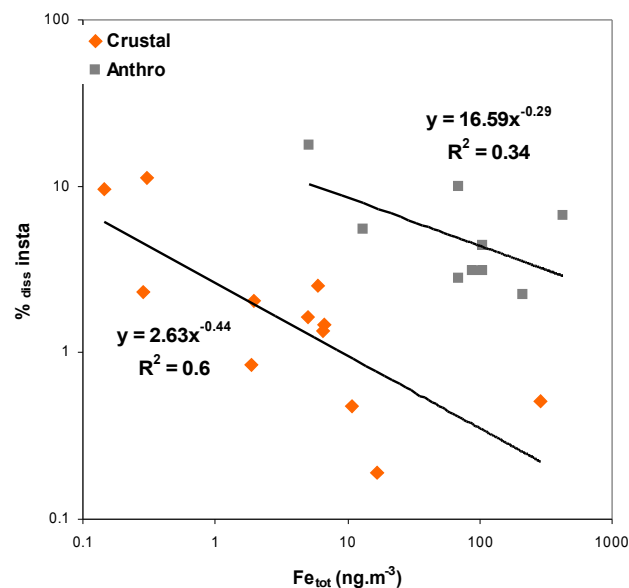
Le même graphique sera reproduit, en différenciant, cette fois-ci, les points selon la nature probable des aérosols.

On distinguera deux groupes :

- un groupe, désigné « Anthro » qui contient les échantillons pour lesquels existe une information sur la nature « anthropique » des particules échantillonnées ; ce groupe contient tous les échantillons du Cap Ferrat, l'échantillon CF060606 excepté, et les échantillons BIO8 et AeroSAZ-8;
- un groupe, désigné « Crustal », qui contient tous les autres échantillons, pour lesquels il n'existe aucune évidence de la nature anthropique des particules, ou bien pour lesquels leur constitution de poussières minérales naturelles est démontrée (échantillon CF060606).

La figure V.11 est identique à la figure V.10, mais la solubilité du fer instantané (fraction du fer soluble instantané; % $_{Fe-diss\ INSTA}$  ; mesures  $Insta_1 + Insta_2$ ) en fonction de la concentration de fer total est

maintenant illustrée en distinguant chacun des deux groupes ainsi définis.



**Figure V.11** : Solubilité du FER INSTANTANÉ ( $Insta_1 + Insta_2$ ) en fonction de la concentration en fer total des aérosols pour l'ensemble des échantillons, classés en groupes (*Anthro* et *Crustal*).

En classant dans l'un ou l'autre de ces deux groupes l'ensemble des échantillons collectés, on constate :

- (1) sur les échantillons du groupe « *Crustal* » la solubilité du fer instantané est distribuée, par rapport à la concentration de fer total, significativement selon une loi puissance ( $R^2 = 0,60$  ;  $p = 0,0054$  ;  $n = 11$ ) ;
- (2) sur les échantillons du groupe « *Anthro* » la solubilité du fer instantané n'est pas distribuée, par rapport à la concentration de fer total, de façon significative, selon une loi simple ;
- (3) sur les échantillons du groupe « *Anthro* » la solubilité du fer instantané est significativement plus élevée (t-test,  $p < 0,005$  ) que sur les échantillons du groupe « *Crustal* ».

Ces constatations sur des échantillons collectés dans trois zones distinctes du globe semblent donc montrer que :

- (1) pour des particules minérales, transportées sur de longues distances au-dessus de l'océan ouvert, la solubilité du fer instantané suit une loi puissance en fonction de la quantité de fer total des aérosols ;
- (2) la présence de sources continentales de pollution anthropique augmente la solubilité du fer instantané par rapport à cette distribution.

Si, comme *Baker et Jickells [2006]* le suggèrent, la quantité de fer total diminue lorsque la distance de transport des particules à partir de leurs sources augmente (ce qui semble intuitivement vrai, car au

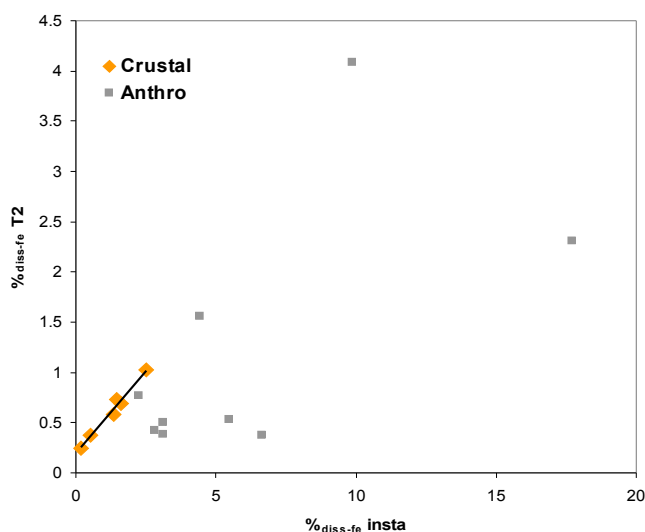
fur et à mesure du transport dans l'atmosphère les plus grosses particules sédimentent, diminuant la masse de fer total transporté), l'augmentation de la solubilité du fer instantané correspondrait à un effet du transport des particules.

*Baker et Jickells [2006]* suggèrent que l'augmentation de solubilité est une conséquence de la diminution de la taille des particules, et donc de l'augmentation du rapport surface / volume, lors du transport. Cependant, dans notre étude, **sur les échantillons de la campagne BIOSOPE, des variations de solubilité existent, alors qu'aucune différence significative de taille des particules n'a été observée au microscope électronique.** Il semble donc possible que, lors du transport des particules à très longues distances, les surfaces des particules subissent des modifications chimiques, augmentant également la solubilité instantanée comme cela est suggéré dans d'autres études (voir partie 1).

Comme indiqué plus haut, la fraction facilement (« instantanément ») soluble du fer total contenu dans les particules atmosphériques semble augmenter significativement pour des aérosols issues de sources de pollution. Même si la distribution de points obtenue pour les aérosols du groupe « anthro » ne peut être significativement expliquée par une loi puissance (certainement en raison du petit nombre de point), la figure V.11 semble cependant indiquer que sur un graphique à deux axes logarithmiques, la distribution de dissolution du fer associé aux particules anthropiques suit également une loi puissance. Cette loi pourrait simplement correspondre à un décalage de la distribution vers des valeurs de dissolution plus hautes par rapport aux valeurs crustales, avec une « pente » similaire.

### Dissolution tardive

La figure V.12 présente la solubilité du fer tardif  $T_2$  en fonction de la solubilité du fer instantané total (mesures  $Insta_1 + Insta_2$ ) en différenciant les échantillons selon leur groupe (Anthro ou Crustal).



**Figure V.12 :** Distribution de la solubilité du fer tardif  $T_2$  par rapport à la solubilité du fer instantané total (mesures  $Insta_1 + Insta_2$ ) en différenciant les échantillons selon leur groupe (Anthro ou Crustal).

Pour les échantillons du groupe « Crustal » la distribution est clairement linéaire ( $R^2 = 0,98$  ;  $p = 0,001$  ;  $n = 8$ ). Ceci indique que le rapport entre le fer soluble instantané et le fer soluble tardif est constant. Si on interprète le fer soluble instantané comme étant issu d'une fraction du fer total plus facilement accessible à la dissolution (par exemple, du fer sous des formes amorphes d'hydroxydes), et le fer soluble tardif comme une fraction du fer total plus difficilement accessible (par exemple, du fer inclus dans les mailles du réseau cristallin de particules d'aluminosilicate), le rapport entre ces deux formes de fer semble constant pour les échantillons collectés au Cap Ferrat et lors de la campagne SAZ-SENSE. Le nombre des échantillons étudiés est cependant trop faible pour pouvoir généraliser cette constatation à l'ensemble de l'océan. Il est à noter que les différences de solubilité entre les différentes formes de fer ont été démontrées dans une étude récente [Journet et al., *rév.*].

Si on considère la distribution des échantillons du groupe « Anthro », certains points semblent s'aligner sur la droite de distribution des échantillons du groupe « Crustal », mais la plupart d'entre eux ont une solubilité relative du fer tardif ( $T_2$ ), par rapport au fer instantané, inférieure aux échantillons du groupe « Crustal ». Le groupe « anthro » est constitué d'échantillons contenant un mélange variable de particules minérales et de particules d'origine anthropique, ce qui indique que **la contribution des particules d'origine anthropique au fer soluble est en grande partie liée à une forme de fer soluble « instantané »**.

#### 3.3.4. CONCLUSION

L'étude d'aérosols collectés dans trois zones, très éloignées géographiquement les unes des autres, et très contrastées quant aux types et concentrations d'aérosol, **met en évidence l'importance à la fois du transport et de la nature des particules sur la solubilité du fer dans l'eau de mer**. L'influence du transport des particules minérales au dessus de l'océan sur la solubilité du fer semble liée significativement à leur concentration en fer total (qui est une estimation de la distance parcourue par l'aérosol à partir de sa source). L'apport de particules d'origine anthropique augmente systématiquement la solubilité du fer des aérosols, cette augmentation étant, dans la plupart des cas, liée à une forme de fer rapidement soluble. Sur le nombre réduit d'échantillons considérés dans cette étude, la distribution des particules d'origine anthropique par rapport aux concentrations de fer total est plus complexe. Alors que les particules minérales présentent une certaine homogénéité vis-à-vis de la dissolution, il est probable que les « particules anthropiques » regroupent une grande variété de types de particule qui réagissent différemment vis-à-vis de la dissolution. En effet, Desboeufs et al. [2005] ont montré des solubilités très variées entre différentes formes de particules « anthropiques » dans des expériences simulant la dissolution dans des eaux de pluies ( $\text{pH} \sim 5$ ). Dans le cas de la présente étude, les solubilités les plus fortes semblent être liées aux particules présentant une signature de feu de biomasse. Le fer attaché à ces particules peut correspondre à du fer non lié à une matrice cristalline, par exemple à une simple forme amorphe incluse dans les particules de suie.

Dans cette partie, le rôle de la nature et du transport des particules sur la dissolution du fer atmosphérique a été mis en évidence, en appliquant un protocole unique à des échantillons d'aérosols très contrastés pour déterminer la quantité de fer soluble dans l'eau de mer. En raison des conditions expé-



riméntales mises en oeuvre, surtout la fraction de fer soluble instantané a été discutée. Cependant, ces expériences ont permis de montrer que les particules atmosphériques contiennent une part de fer qui est plus lentement soluble que celle déterminée par « leaching ». Ces processus de solubilisation plus lente, qui nécessitent la prise en compte de tous les équilibres entre phase solide et phase liquide, n'ont été que peu caractérisés. Il est probable que la nature de l'eau de mer dans laquelle les particules se déposent (en particulier la nature de molécules organiques susceptibles de former des complexes avec le fer), ait une influence sur ces processus. Dans cette partie, un tel effet n'a pu être mis en évidence, car l'hétérogénéité des aérosols étudiés ne permettait pas de distinguer cet effet. De plus, les eaux de mer utilisées ont été conservées à 4°C, ou même à température ambiante, avant les expériences, ce qui a sûrement entraîné des modifications et dégradations de leur composition en matière organique dissoute. Afin d'appréhender le rôle de la matière organique dissoute (une parmi d'autres caractéristiques de l'eau de mer), d'autres expériences de dissolution ont été mises en oeuvre avec un type d'aérosol unique à concentration constante afin de pouvoir distinguer le rôle des différentes eaux de mer utilisées sur la solubilité du fer atmosphérique.

#### **4. IMPACT DE LA NATURE DE L'EAU DE MER SUR LA SOLUBILITÉ DU FER ATMOSPHÉRIQUE**

Le fer est souvent limitant pour l'activité biologique en raison de sa forme chimique. En effet, les formes III du fer ont une solubilité extrêmement faible. De nombreux microorganismes ont développé des mécanismes d'adaptation ; ceci est vrai dans tous les environnements. Un de ces mécanismes consiste à synthétiser un ligand organique présentant une très forte affinité pour le fer, permettant de le rendre ainsi disponible. De nombreuses publications traitent de la dissolution de différents oxydes, ou hydroxydes, de fer par des ligands organiques [e.g. Kraemer, 2004]. La production de tels ligands par des bactéries marines a été prouvée [Trick et al., 1983 ; Reid et al., 1993], et l'augmentation de la solubilité des (hydr)oxydes de fer par ces ligands a été mise en évidence [Yoshida et al., 2002]. Bien que la plupart des études se soient focalisées sur les molécules à forte affinité pour le fer (les sidérophores), il est probable que d'autres molécules de la matière organique dissoute [Hiemstra et van Riemsdijk, 2006] puissent influencer sa dissolution, malgré une affinité spécifique plus faible. Il n'existait pas, jusqu'à présent, d'étude sur une éventuelle corrélation entre l'abondance de la matière organique en milieu océanique - et des ligands du fer qu'elle contient - et la dissolution du fer atmosphérique qui se dépose à la surface de l'océan. Pour tenter de répondre à cet objectif, un travail basé sur l'échantillonnage d'eau de mer durant une année sur le site DYFAMED (chapitre III) a permis de mettre en évidence des variations de dissolution du fer atmosphérique au cours de cette série temporelle. Ce travail est reproduit ci-après dans sa forme actuellement soumise au journal *Geophysical Research Letters*.

#### **4.1. ATMOSPHERIC IRON DISSOLUTION IN SEAWATER: RESULTS FROM A ONE-YEAR TIME-SERIES IN THE MEDITERRANEAN SEA**

*Article soumis à GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*

*Cet article a été soumis une première fois le 17 octobre 2007. L'éditeur a recommandé d'y effectuer des corrections majeures et de le re-soumettre. Les corrections ont été faites et l'article a été re-soumis le 1<sup>er</sup> décembre 2007. La partie Auxiliary Material est fournie en annexe 6.*

##### **4.1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS**

Une meilleure connaissance de la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer est essentielle pour une compréhension plus avancée de l'apport atmosphérique de fer à l'océan, et de son rôle dans la biogéochimie marine. Jusqu'à présent, plusieurs études ont montré que la dissolution du fer atmosphérique dépend de certaines propriétés physiques et chimiques des particules, susceptibles d'être modifiées pendant le transport à partir des sources. Ici, nous montrons, en nous basant sur une série temporelle, étalée sur une année en Méditerranée Occidentale, que la dissolution dans l'eau de mer du fer atmosphérique suit la tendance saisonnière de variabilité du carbone organique dissous (COD) dans la couche de surface. Le rôle des ligands du fer, probablement issus de l'activité bactérienne, a également été étudié en tant que partie intégrante du COD. Une relation linéaire entre les taux de dissolution du fer atmosphérique et les concentrations en ligands du fer et en carbone organique dissous a été mise en évidence ( $r^2 > 0.65$  ;  $p < 0.01$  ;  $n = 9$ ).

##### **4.1.2. ARTICLE**

### **Atmospheric iron dissolution in seawater: results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea.**

Thibaut Wagener, Elvira Pulido-Villena, Cécile Guieu.

CNRS, UMR-7093, Caserne Nicolas, Quai de la Darse, 06238 Villefranche-sur-Mer, FRANCE

Running title: a one-year time-series of atmospheric iron dissolution

## Abstract

A better comprehension of atmospheric iron dissolution in seawater would be a key advance in understanding the atmospheric supply of iron to the ocean and its role on marine biogeochemistry. So far, different studies have demonstrated that dissolution of atmospheric iron depends on physical and chemical properties of the particles, which can be modified during their transport from the source. Here, based on a one-year time-series in the Western Mediterranean Sea, we show that atmospheric iron dissolution in seawater follows the seasonal trend of the dissolved organic carbon (DOC) variability in the surface layer. As part of the DOC pool, the role of iron binding ligands, probably derived from bacteria activity, has also been investigated. The atmospheric iron dissolution rates are found to be linearly dependent on iron binding ligands and dissolved organic carbon concentrations ( $r^2 > 0.65$ ,  $p < 0.01$ ,  $n=9$ ).

## 1. Introduction

At the end of the 80's, two new concepts brought an important focus on iron biogeochemistry within the coupled ocean-atmosphere system: (1) iron limits oceanic productivity in the large High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) areas [Martin and Fitzwater, 1988] and (2) atmospheric particles (in particular desert dust) are the main external source of iron for the open ocean [Duce *et al.*, 1991]. The 'iron hypothesis' expressed by Martin [1990] linked these two concepts over long time-scales. One of the keys for improving the comprehension and quantification of this link is a better understanding/parameterization of the dissolution of iron from atmospheric deposition into the sea surface waters.

The influence of chemical and physical properties of atmospheric particles, and their aging during atmospheric transport towards iron dissolution in water has been investigated in previous studies [e.g. Baker and Jickels, 2006, Zhuang *et al.*, 1992, Sedwick *et al.*, 2007]. At the seawater pH (pH  $\sim 8$ ), the solubility of iron (III) is extremely low, but is enhanced by organic binding ligands [Hunter and Boyd, 2007]. Ligands have been demonstrated to be in excess compared to dissolved iron and to form strong iron-complexes ( $pK_{\text{cond}}\text{-Fe'L} \sim 12$ ) [Hunter and Boyd, 2007]. Several experimental studies have pointed out that "natural strong iron binding ligands" enhance the dissolution of iron (hydr)oxides in aquatic systems [e.g. Kraemer, 2004]. Iron binding ligands compose a part of the complex dissolved organic matter (DOM) pool, whose content in seawater is related to the biogeochemical conditions. Since biogeochemical conditions exhibit seasonal variations, it is likely that the dissolution of atmospheric iron varies accordingly.

In this paper, over a one-year study, we show that (1) atmospheric iron dissolution varies along the biogeochemical seasonal cycle in the Mediterranean Sea and that (2) the dissolution is positively correlated to the DOM concentration.

## 2. Material and methods

### 2.1. Sampling

Seawater sampling was performed monthly between December 2005 and December 2006 at the JGOFS-DYFAMED site (43°25'N, 07°52'E). Seawater was collected on board the R/V Tethys II at a 10 m depth

using a trace metal clean protocol described in *Bonnet and Guieu [2006]*. This water mass is representative of the oceanic surface layer impacted by atmospheric deposition. Filtered seawater ( $< 0.2\mu\text{m}$  –Sartobran cartridge filter) was collected for measurements of dissolved iron concentration [dFe], dissolved organic carbon concentration (DOC) and excess iron binding ligands concentration (cf. Introduction) [L']. Additional filtered seawater was sampled to perform dissolution experiments. Bulk samples were collected for bacterial abundance (BA). Samples for the dissolution experiments and [L'] determination were immediately deep-frozen ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) on board until the experiments or analyses were performed. The rest of the samples were kept at  $4^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2. Analysis

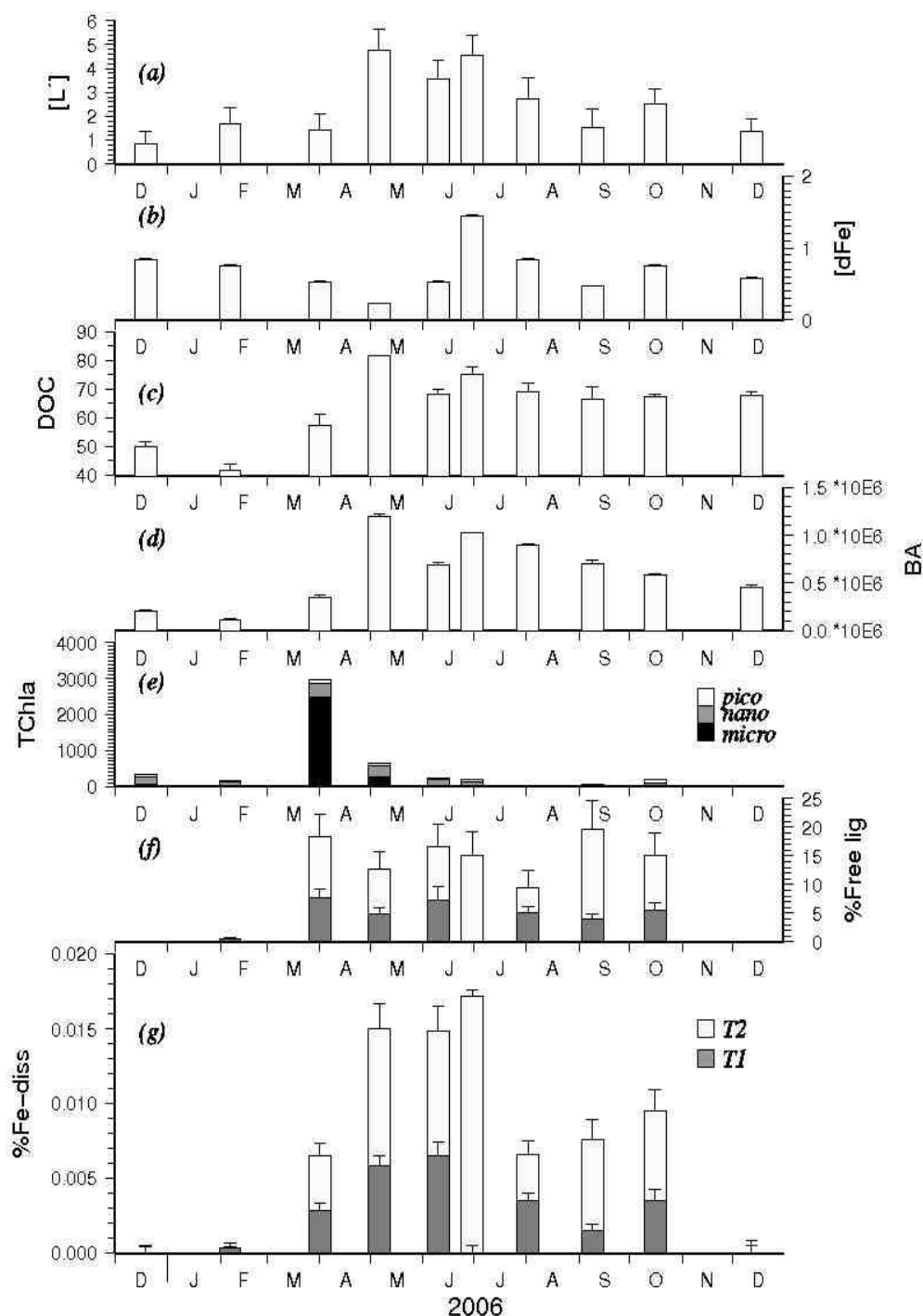
[dFe] was analyzed by flow injection with online pre concentration and chemiluminescence detection following exactly the same protocol and analytical parameters as *Bonnet and Guieu [2006]* (detection Limit (DL) = 10 pM and blank = 50 pM, same instrument used). All filtered samples for [dFe] determinations were acidified to pH 2 (Ultrapur- Merck HCL - 30%) at least 24 hours before analysis. DOC was determined with a Shimadzu TOC analyzer and BA was determined by epifluorescence microscopy (both described in *Pulido-Villena et al. [accepted]*). [L'] was determined by a competitive ligand equilibration with TAC followed by adsorptive cathodic stripping voltammetry (CL-ACSV) [*Croot and Johansson, 2000*]. [L'] and  $K'_{\text{FeL}}$  (stability constant of the ligand with inorganic forms of iron) were calculated with the “Van den Berg / Ruzic” linearization method considering only one class of ligands (for detailed protocol, see auxiliary material).

## 2.3. Dissolution experiments

The fraction  $< 20\mu\text{m}$  of a soil composite collected in the South Algerian Hoggar Region (hereafter “dust”) with iron concentration of  $5\% \pm 0.5\%$  in mass, was used for the two dissolution experiments. This material is representative of dust transported over the western Mediterranean Sea [*Guieu et al., 2002*]. The first experiment was devoted to assess the seasonal variability of iron dissolution; the second one was devoted to investigate the iron dissolution kinetic. All manipulations took place under a class 100 laminar flow bench and all material was cleaned following trace-metal clean protocols.

The first dissolution experiment was performed by adding a fixed amount of the same dust to seawater collected at 10 different moments of the year at the *DYFAMED* site. Seawater was defrosted the evening before the experiment. In a small Teflon vial, 10 mL of Milli-Q water was added to 10 mg of dust and vigorously shaken. 1 mL of this “mother solution” was immediately added into 200 mL of seawater (final dust concentration =  $5\text{mg.L}^{-1}$ ) and the bottles were vigorously shaken. 60 mL were immediately filtered on a  $0.2\mu\text{m}$  polycarbonate membrane for the measurement of [dFe]. This represents the time  $T_{\text{insta}}$  and occurred after *ca.* 120 s. Bottles with the remaining  $5\text{mg.L}^{-1}$  dust solution were shaken every 4 to 8 hours. After 24 hours ( $T_1$ ) and 72 hours ( $T_2$ ), 60 mL were filtered under the same conditions as for  $T_{\text{insta}}$  for the measurements of [dFe].

For the second experiment, a “seawater composite” was obtained by mixing together an equal amount of the 10 filtered seawaters used in the first experiment.



**Figure V.13 :** Seasonal variations at 10 m between December 2005 and December 2006 at DYFAMED station of (a)  $[L']$  in  $\text{nmol.L}^{-1}\text{-Fe}$  equivalent, (b)  $[dFe]$  in  $\text{nmol.L}^{-1}$ , (c) DOC in  $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{-C}$  equivalent, (d) BA in  $\text{cells.mL}^{-1}$ , (e) TChla in  $\text{ng.L}^{-1}$  for micro-, nano- and pico-phytoplankton (data obtained in the frame of the Service d'Observation DYFAMED). The importance of the different size groups of phytoplankton following the method described in Uitz et al. [2006]), (f) percentage of apparent free ligands (as measured by CSV) that complexed iron at  $T_1$  and  $T_2$ , (g) %Fe-diss at  $T_1$  (grey bar) and  $T_2$  (white bar) in % of total iron added by the dust. The error bars represent the standard deviation for replicate analysis. Corresponding data available in Auxiliary Material.

The experiment was performed in duplicate and was designed to parameterize the iron dissolution kinetic. For both replicates, 5 mg of dust was added to 1 L of seawater (final dust concentration:  $5\text{mg.L}^{-1}$ ). 60 mL of the seawater/dust solution were filtered on a  $0.2\ \mu\text{m}$  membrane for [dFe] determinations at the following 15 times: 1, 5, 15, 30 min and 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24, 48, 72, 96, 120h. Between filtrations, the two containers were placed on a shaker (frequency:  $1\ \text{s}^{-1}$ ).

Wall adsorption of iron can be an issue in such experiments [Fisher *et al.*, *in press*] and organic matter coagulation could have biased the interpretation of the results; however, all the experiments having being conducted under the same conditions, we assume that comparing the results of these experiments is valuable.

### 3. Results

#### 3.1. Temporal variations of seawater biogeochemical conditions.

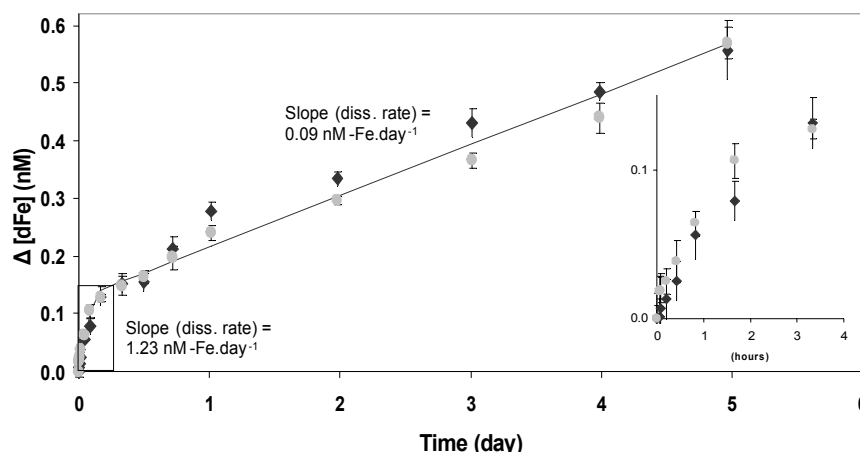
[dFe] averaged 0.6 nM during the winter mixing period, followed by a decrease to 0.2 nM at the end of the spring bloom in May. DFe then increased to 1.5 nM during the stratification period. [L'] were always in excess compared to [dFe] with higher values during spring and summer (May to August) compared to winter and fall. DOC and BA followed synchronous trends with low values from October to April, increasing in May after the end of the spring bloom. TChla indicated the occurrence of a significant spring bloom ( $\text{TChla} = 2.5\ \mu\text{g.L}^{-1}$ ) at the end of March. Summer values were typical of oligotrophic conditions ( $0.02 < \text{Tchla} < 0.05\ \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

#### 3.2. Seasonal variability of atmospheric iron dissolution (first experiment - figure V.13f-V.13g)

%Fe-diss at  $T_{\text{insta}}$  was undetectable (DL for  $\Delta[\text{dFe}]$  being 0.01 nM, corresponding to *ca.* 0.0005 %Fe-diss for a  $5\ \text{mg.L}^{-1}$  dust solution). %Fe-diss at  $T_1$  ranged from  $< \text{DL}$  to 0.0065 % and at  $T_2$  from  $< \text{DL}$  to 0.0150 %. %Fe-diss at  $T_2$  was on average  $2.6 \pm 0.7$  times higher than at  $T_1$ . From December to February, dissolution remained undetectable whatever the contact time considered. Dissolution values increased from April to July, followed by lower but significant values between August and October. Dissolution values at  $T_1$  and  $T_2$  as a percentage of apparent free ligands (as measured by CSV) that complexed iron (figure V.13f) were ranging from  $< \text{DL}$  to *ca.* 15%.

#### 3.3. Dissolution kinetic study (second experiment - figure V.14)

The difference between both replicates for DFe released from particles ( $\Delta[\text{dFe}]$ ) versus time was not significant (t-test,  $n=15$ ,  $p < 0.05$ ). This good reproducibility supports that the variability of the dissolution evidenced from the first experiment was due to an environmental factor rather than an intra-experimental issue. We attempted to use simple functions (log, exponential, power law, linear) to fit the whole data set, by minimizing the Chi2 differences between model function and experimental points. None of these simple functions were satisfactory and a better fit was obtained by adjusting the distribution with two linear segments with a change in the slopes at time  $t = 4$  hours. The first and second linear segment corresponds respectively to dissolution rates of  $1.23\ \text{nM-Fe.day}^{-1}$  and  $0.09\ \text{nM-Fe. day}^{-1}$ .



**Figure V.14** :  $\Delta[dFe]$  (in nM) dissolved from the particles ( $\Delta[dFe] = [dFe]_{Tx} - [dFe]_{T0}$ ) as a function of time (in day). The grey circles represent the replicate 1 and the black squares, the replicate 2.

## 4. Discussion

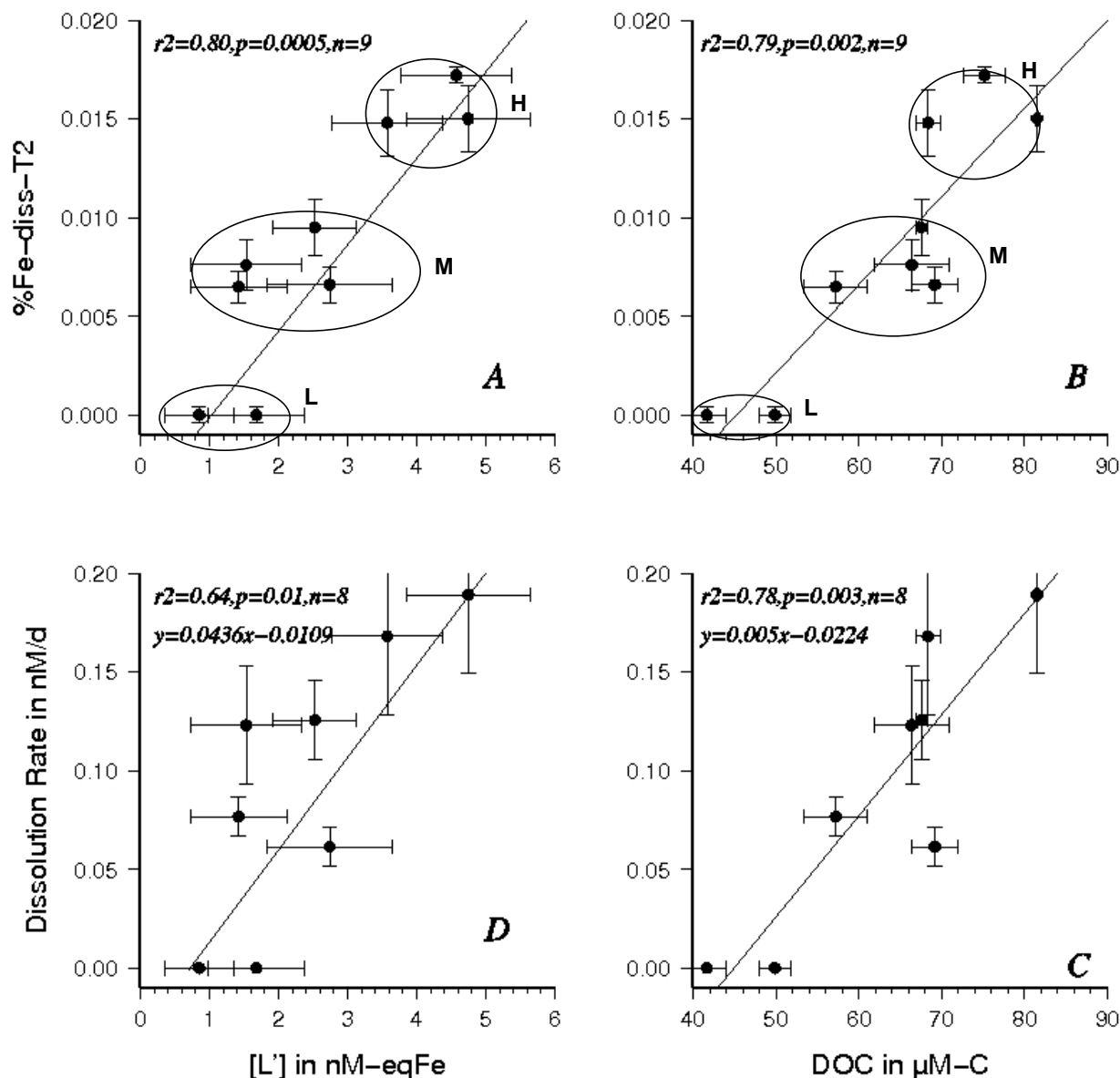
### 4.1. Temporal variation of iron binding ligand concentrations

The monthly variations of most of the parameters measured at 10 m-depth (figure V.13), follow the trends described in previous studies conducted at DYFAMED:  $[dFe]$  [Bonnet and Guieu, 2006], TChla [Marty *et al.*, 2002], BA [Lemée *et al.*, 2002] and DOC [Avril, 2002]. The only existing  $[L']$  values in the western Mediterranean Sea are from a cruise that took place in July 1993 [Van den Berg, 1995], where  $[L_T]$  (Total iron binding ligands) values at 20 m (4.2 - 5.85 nM-eqFe) were of the same order of magnitude as the July value in our study (4.9 nM-eqFe).

Seasonal variations of organic speciation have been demonstrated for copper [Croot, 2003] but, to our knowledge, this is the first report of the temporal variability of iron binding ligands at a yearly scale. Different biogenic sources for iron binding ligands have been proposed [Hunter and Boyd, 2007]: (1) synthesis and release by prokaryotic organisms in iron limited environments and (2) breakdown of biological material. In the present study, variation in ligand concentration presents a significant positive correlation with BA ( $r^2=0.73$ ,  $p = 0.008$ ,  $n=10$ ) and DOC ( $r^2=0.57$ ,  $p = 0.01$ ,  $n=10$ ) whereas no significant correlation is observed with Tchl $a$  or any phytoplankton group. The two maximum values of  $[L']$  (May and July) coincide with peaks in BA: one was observed after the spring bloom (in May), probably fuelled by the high post-bloom DOC pool; the other one, observed in July was induced by a Saharan dust event recorded 4 days before [Pulido-Villena *et al.*, accepted].

### 4.2. Atmospheric iron dissolution

The low dissolution percentages obtained in this study are probably due to the use of a Saharan dust end-member composed of terrigenous particles not submitted to atmospheric transport/aging. Our numbers are in agreement with previous studies from Bonnet and Guieu [2004] and Mendez *et al.* [2007] conducted with the



**Figure V.15 :** Percentage of iron dissolved in seawater from total iron introduced ( $\%Fe_{diss}$ ) at  $T_2$  plotted against  $[L']$  (A) and DOC (B). Dissolution rate between  $T_1$  and  $T_2$  plotted against  $[L']$  (C) and DOC (D). For all plots, the point corresponding to "Dec. 06" has been removed due to peculiar hydrological conditions encountered during this month [Marty and Chiaverini, sub]. The meaning of the data groups (L), (M) and (H) are explained in the text.

same dust end-member. The focus of this study is to investigate the influence of ocean biogeochemistry on atmospheric iron dissolution rather than to provide absolute values for dissolution. This study has to be seen as complementary to previous studies that have mainly focused on the influence of the aerosol physical and chemical properties toward the dissolution (see introduction) and "effective" dissolution estimates made in surface seawater [e.g. Sedwick *et al.*, 2007].

$\%Fe_{diss}$  increased significantly with  $[L']$  and DOC (Figure V.15) with a constant percentage of free ligands apparently used to complex iron (Figure V.13f). Although iron final concentration is expected to be



controlled by iron binding ligands, %<sub>Fe-diss</sub> is not better correlated to [L'] than to DOC. These results are in agreement with the theoretical approach introduced by *Hiemstra and van Riemsdijk*, [2006]: the dissolution may not only be seen as controlled by one (or two) class of organic binding ligands measured by CL-ACSV, but rather by the entire DOM pool which represents a continuum of heterogeneous binding characteristics which could act on dissolution. The obtained dissolution percentages can be classified in three groups (Figure V.15), corresponding to contrasting situations regarding biogeochemical conditions. Group (H), where the dissolution is the highest, corresponds to periods when abundance of heterotrophic bacteria is stimulated (end of the bloom or after a dust event). Group (M), with a lower dissolution, corresponds to situations during which the bacterial activity is moderate (during the bloom and when stratification is well established in summer). Finally, group (L) corresponds to the period of winter mixing with low productivity and low bacterial activity when no dissolution could be measured. An intriguing point for this group (L) is that no dissolution is detectable although [L'] and DOC are still measurable. This suggests that the organic matter present in the seawater at that time is not able to dissolve or keep in solution atmospheric iron from stable iron solid phases. Organic matter supplied by deep water mixing (during winter months) could be seen in a conceptual way as “old” degradation products which would be “non effective” to hold dFe in solution. In contrast, periods with high dissolution would correspond to conditions of “freshly” produced organic matter as illustrated in this time-series by the higher dissolution values encountered in May and July. This can be compared to [dFe] and [L'] patterns observed during *SOIREE* iron enrichment [*Croot et al.*, 2001] where the post infusion [dFe] increased only when “new” ligands were produced.

### 4.3. Dissolution kinetic

In the second experiment, iron dissolution can be modeled by two first order processes involving the free ligands available ( $\ln(L'/(L'-\Delta[dFe])) = k(t)$ ). At the time scale of the experiment, this can be reasonably approximate by two linear functions. This ligand control of the dissolution kinetic is also supported by the fact that the amount of iron dissolved represents a constant fraction of the available binding ligands for all the months in the first experiment (Figure V.13e).

This two consecutive processes imply that a fraction of iron within the dust particles is more easily prone to dissolve since the first slope corresponds to a dissolution rate ten times higher than the second one. When all the “easily” dissolvable iron is released, the dissolution rate decreases down to 0.09 nM. day<sup>-1</sup>. This idea of two different “types” of iron in regard to the solubility is in agreement with previous studies that have demonstrated that iron solubility depends on the different solid phases (clays, iron oxides, quartz) that constitute dust particles [*Lafon et al.*, 2004].

No decrease of the dissolution rate at the end of the experiment could be observed, but we can suppose that this would occur when all the available ligands would bind with dFe as suggested by *Mendez et al.*, [2007]. This point is clearly not yet reached as the dFe at the end of the experiment is equal to  $0.77 \pm 0.05$  nM (n=2) whereas [L'] is 2.54 nM-eqFe at the beginning of the experiment.

Since the dissolution kinetic observed in the second experiment (“slow” dissolution after 4 hours) may certainly apply to the first experiment, we can assume that dissolution occurred linearly between T1 and T2. Thus for all seawater used in the first experiment, we can estimate the dissolution rate of iron from the slope

of the line defined between  $\Delta[\text{dFe}]$  at T1 and at T2. This dissolution rate is linearly dependant on the  $[\text{L}']$  and DOC (Figure V.15D). Since DOC is a parameter widely determined in the ocean, the proposed linear model between the dissolution rate and DOC could be of great interest for studies at the global scale. However, as mentioned before, the effect of aerosol properties toward dissolution still needs to be taken into account in order to thoroughly parameterize the dissolution of atmospheric iron in seawater. In any case, our results show that the fate of atmospheric iron in seawater is not dependant of a “magic number” of dissolution.

## 5. Conclusion

So far, it has been demonstrated experimentally that iron-binding ligands affect iron dissolution rates when siderophore ligands, artificial [Kraemer, 2004] or from natural bacterial cultures [Yoshida *et al.*, 2002], are added to pure iron (hydr)oxides. Here, in natural conditions, we show that this applies to the dissolution of atmospheric iron particles when they enter the sea surface. Over a one-year time-series, the ultimate control of atmospheric iron dissolution by iron binding ligands, proposed by Mendez *et al.* [rev], is confirmed. However, iron binding ligands as determined by CL-ACSV is not a better parameter than DOC to parameterize this process. In regard to the importance of organic complexation in the dissolution process demonstrated in this study, investigating the influence of light in this processes seems a promising perspective, due to the importance of the light induced processes on organic binded iron bioavailability [Barbeau *et al.*, 2001]. Since, the tropic conditions control the concentration of dissolved organic matter in the surface ocean, and given the fertilizing potential of atmospheric iron [Martin, 1990], dissolved organic matter may certainly mediate a positive feedback between dust and ocean biogeochemistry.

## Acknowledgements

We thank the crew of the French R/V Théthys II. Stéphane Blain, Sophie Bonnet, Paul Ludgate and two anonymous reviewers are acknowledged for their very helpful comments. This work was supported by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the ANR funded program BOA (PI: Géraldine Sarthou and Karine Desboeufs). A BDI Grant of the Region Provence-Alpes-Cote d'Azur and CNRS supported T.W.

## References

- Avril, B. (2002), DOC dynamics in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED site), *Deep Sea Res., Part II*, 49, 2163-2182.
- Baker, A. R. and T.D. Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17608, doi:10.1029/2006GL026557.
- Barbeau, K., E.L. Rue, K.W. Bruland and A. Butler (2001), Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands, *Nature*, 413, 6854, 409-413.
- Bonnet, S. and C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
- Bonnet, S. and C. Guieu (2006), Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, *J. Geophys. Res.*, 111, C09010, doi:10.1029/2005JC003213.
- Croot, P. L. (2003), Seasonal cycle of copper speciation in Gullmar Fjord, Sweden, *Limnol. Ocean.*, 48, 2, 764-776.

- Croot, P. L. and M. Johansson (2000), Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC), *Electroanalysis*, *12*, 565-576.
- Croot, P. L., A.R. Bowie, R.D. Frew, M.T. Maldonado, J.A. Hall, K.A. Safi, J. La Roche, P.W. Boyd and C.S. Law (2001), Retention of dissolved iron and Fe-II in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom, *Geophys. Res. Lett.*, *28* (18), 3425-3428, 10.1029/2001GL013023.
- Duce, R.; et al. (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, *5*, 193-259.
- Fischer, A., J. Kroon, T. Verburg, T. Teunissen, T. and H. Wolterbeek (in press), On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume experiments on iron marine chemistry: 55Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics, *Mar. Chem., In Press, Corrected Proof*.
- Guieu, C., M.D. Loye-Pilot, C. Ridame, and C. Thomas (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, *107* (D15), 4258, doi:10.1029/2001JD000582.
- Hiemstra, T. and W.H van Riemsdijk (2006), Biogeochemical speciation of Fe in ocean water, *Mar. Chem.*, *102*, 3-4, 181-197.
- Hunter, K. A. and P.W. Boyd (2007), Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron, *Environ. Chem.*, *4*, 4, 221-232.
- Kraemer, S. (2004), Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores, *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, *66*, 3-18.
- Lafon, S., J. Rajot, S.C. Alfaro and A. Gaudichet (2004), Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atmos. Environ.*, *38*, 1211-1218.
- Lemee, R., E. Rochelle-Newall, F. Van Wambeke, M.D. Pizay, P. Rinaldi and J.P. Gattuso (2002), Seasonal variation of bacterial production, respiration and growth efficiency in the open NW Mediterranean Sea, *Aquat. Microb. Ecol.*, *29*, 227-237.
- Martin, J. (1990), Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> Change: The Iron Hypothesis, *Paleoceanography*, *5*, 1-13.
- Martin, J. and S. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, *331*, 341-343.
- Marty, J. C., J. Chiaverini, M.D. Pizay and B. Avril (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999), *Deep Sea Res., Part II*, *49*, 1965-1985.
- Marty, J. C. and J. Chiaverini (sub), Abrupt warming and salting of deep Mediterranean Sea in 2006, *Geophys. Res. Lett.*.
- Mendez, J., C. Guieu, J. Adkins (rev) Atmospheric inputs of manganese and iron to the Ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American Dusts, *Mar. Chem., In revision*.
- Pulido-Villena, E.; Wagener, T. and Guieu, C. (accepted), Bacterial response to dust pulses in the oligotrophic western Mediterranean: Implications for carbon cycling, *Global Biogeochem. Cycles*.
- Sedwick, P., E. Sholkovitz. and T.M. Church. (2007), Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractionnal solubility of aerosol iron: Evidence from the sargasso Sea, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *Q10Q06*, doi:10.1029/2007GC001586.
- Uitz, J., H. Claustre, A. Morel and S.B. Hooker (2006), Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll, *J. Geophys. Res.*, *111*, C08005, doi: 10.1029/2005JC003207.
- Van den Berg, C. M. G. (1995), Evidence for organic complexation of iron in seawater, *Mar. Chem.*, *50*, 139-157.
- Yoshida, T., K. Hayashi and H. Ohmoto (2002), Dissolution of iron hydroxides by marine bacterial siderophore, *Chemical Geology*, *184*, 1-9.
- Zhuang, G., Z. Yi, R.A. Duce and P.R. Brown (1992), Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(n) in remote marine aerosols, *Nature*, *355*, 537-539.

## 5. DISCUSSION GÉNÉRALE SUR LA DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'EAU DE MER

Les deux parties qui précèdent ont tenté de quantifier, par des expériences de laboratoire, selon deux approches différentes, l'influence de plusieurs paramètres sur la dissolution du fer atmosphérique. La partie 3 a montré que la fraction soluble du fer atmosphérique semble augmenter avec la distance de transport des particules, mais aussi par le mélange avec des particules d'origine anthropique dont les feux de biomasse. Cette partie a également permis de montrer que deux fractions de fer soluble différentes semblent exister au sein des particules atmosphériques. Une fraction rapidement (« instantanément ») soluble dans l'eau de mer et une fraction soluble à partir de processus plus lents (« tardif »). Il a été montré également (partie 4) que, d'après des expériences considérant les processus de dissolution à une échelle de temps plus grande (de l'ordre de 5 jours), la qualité et la quantité de matière organique dissoute exerce un important contrôle sur le fer atmosphérique dissous dans l'eau de mer en influençant sa vitesse de dissolution.

Cette dernière partie réunira les résultats obtenus dans les deux parties précédentes, mais aussi ceux des travaux publiés précédemment, présentés en partie 2, pour tenter d'apporter des informations sur le processus de dissolution tel qu'il se passe réellement à la surface de l'océan. Tout d'abord, la représentativité des protocoles utilisés, par rapport au processus naturel, sera discutée. Les informations qui découlent du présent travail, qui permettent de mieux comprendre, et donc de paramétrer, ce processus, seront ensuite exposées. Enfin, les perspectives à envisager à ce travail concluront le chapitre.

### 5.1. REPRÉSENTATIVITÉ DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION PAR RAPPORT AU PROCESSUS NATUREL

Comme indiqué précédemment (partie 2), la dissolution du fer atmosphérique a été mesurée suivant des protocoles, nombreux et variés. *Sedwick et al. [2007]* rappellent qu'aucun de ces protocoles ne représente vraiment le phénomène qui a lieu à l'interface océan - atmosphère. Ce travail ne le prétend pas non plus.

*Sedwick et al. [2007]* distinguent la solubilité « opérationnelle », déterminée par les expériences, et la solubilité « effective », estimée à partir des bilans de matière concernant la couche de mélange océanique. Ils constatent que les deux approches aboutissent à des valeurs très différentes. Ainsi, par exemple, *Sedwick et al. [2005]* ont estimé une solubilité « effective » à la station BATS (*Bermuda Atlantic Time Serie*) comprise entre 3 % et 30 %, alors que la solubilité « opérationnelle », déterminée sur les aérosols qui y ont été collectés, est de 1,5 %. Il est à noter que la valeur haute de l'intervalle de solubilité « effective » a été calculée sur la base d'un flux atmosphérique estimé avec une vitesse de dépôt de  $0,3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Si on considère que le dépôt est dû à des poussières désertiques d'un diamètre médian  $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ , la vitesse de dépôt serait plutôt de l'ordre de  $1 - 3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  [*Slinn et Slinn, 1980*], ce qui donnerait une dissolution « effective » comprise entre 3 % et 10 %, plus proche de la solubilité « opérationnelle ».

*Bonnet et Guieu [2006]* ont estimé le stock de fer atmosphérique dissous dans la couche de mélange à la station DYFAMED à partir des valeurs d'apport de poussières et des valeurs de dissolution opérationnelle [*Bonnet et Guieu, 2004*]. Bien entendu, une manipulation en laboratoire ne peut que grossièrement simuler un phénomène naturel et, en conséquence, les estimations de dissolution « effective » et de dissolution « opérationnelle » peuvent difficilement être identiques. Il semble néanmoins que, malgré les incertitudes concernant chacune de ces estimations, et malgré le très faible nombre de déterminations de dissolution « effective », les valeurs dites « opérationnelles » constituent une estimation, sinon acceptable, du moins « raisonnable », de la dissolution « effective ». Il n'en est pas moins vrai qu'il est nécessaire de comprendre ce que les valeurs mesurées représentent par rapport aux processus naturels.

La collecte des particules sur un filtre – support inséparable des particules collectées – est certainement à la base d'un des biais les plus importants dans les études d'aérosols, dont il faut tenir compte dans la mise en place des expériences. Pour s'affranchir de ce support – et donc se rapprocher du processus naturel – des « poudres » représentatives d'aérosols (partie 1, ce chapitre) peuvent être utilisées. Cependant, ces poudres n'ont pas subi les modifications dues au transport, aux mélanges ... qu'ont subi les particules atmosphériques, alors que ces modifications semblent avoir un impact important sur la solubilité du fer.

Le « leaching » consiste à faire passer, en continu, un liquide à travers un filtre, sur lequel un aérosol a été collecté. Ce protocole présente l'avantage de minimiser les effets d'adsorption sur les parois des récipients utilisés. Le fait qu'un éluant « frais » (l'eau de mer) traverse en continu une phase solide (le filtre d'aérosol) a amené *Buck et al. [2006]* à considérer le « leaching » comme une chromatographie. Cette assimilation est discutable, car la chromatographie sépare des constituants selon leurs différences d'affinité, à l'équilibre, pour l'une des phases, alors que le « leaching » est sensé transférer le fer soluble de la phase solide vers « l'éluant », le plus rapidement possible, pour empêcher les équilibres d'adsorption, toujours relativement lents, à se mettre en place. Le fer soluble, mesuré par un protocole de type « leaching » et qualifié de « fer instantané », constitue une fraction du fer directement accessible à la phase liquide. La fraction de fer soluble instantané permet d'estimer l'état de la surface des particules, et donc indirectement les processus ayant modifié cet état durant le transport atmosphérique. Par contre, les mesures par « leaching » ne permettent pas d'estimer les processus « lents », qui se mettent en place lors d'un contact prolongé entre les particules et l'eau. Pour cette raison, un protocole type « leaching » n'est probablement pas l'outil adapté pour mettre en évidence l'influence de la composition chimique (matière organique, force ionique) de l'eau utilisée. Ceci est confirmé en comparant deux études sur les différences de solubilité du fer atmosphérique entre l'eau de mer et l'eau désionisée. *Buck et al. [2006]* ont mené leur étude avec un protocole type « leaching », *Chen et al. [2006]* avec un protocole type « Batch ». Les deux études montrent une dissolution du fer plus importante dans l'eau désionisée que dans l'eau de mer, mais alors que l'étude utilisant un protocole type « Batch » montre des différences très significatives, l'étude utilisant un protocole type « leaching » montre des différences non significatives.

Un protocole type « Batch » permet de mettre en évidence, dans un flacon, la dissolution du fer qui nécessite un contact prolongé entre l'eau et les particules. Il donne le temps nécessaire à l'installation des équilibres entre phase liquide et phase solide. Néanmoins, ces équilibres sont antagonistes avec,

d'une part la dissolution dans la phase liquide du fer soluble contenu dans les particules atmosphériques, d'autre part l'adsorption du fer dissous à la surface de ces particules [Zhuang et Duce, 1993]. Les mesures de la dissolution du fer par un protocole type « Batch » sont beaucoup plus sensibles aux différents constituants de l'eau de mer (partie 3, ce chapitre). Ce type de protocole, bien qu'en apparence plus proche du phénomène naturel étudié, est sujet à de nombreux artefacts, susceptibles de limiter la portée des mesures. Les phénomènes d'adsorption à la surface des récipients, bien que minimisés par le choix des matériaux, le conditionnement ..., peuvent biaiser les résultats. Pour les aérosols collectés sur filtre, le filtre lui-même représente une surface d'adsorption pour le fer dissous (mais également pour la matière organique dissoute).

Lorsque des particules sont mises au contact de l'eau pendant un temps court, de l'ordre de l'heure, une part importante du fer soluble peut être dissoute sous forme colloïdale. Le fer est alors susceptible de traverser un filtre avec une porosité de  $0,2\ \mu\text{m}$ , avant de s'agréger pour donner, de nouveau, des formes insolubles ( $> 0,2\ \mu\text{m}$ ) [Wu et al., 2007]. Un protocole type « leaching » est donc capable de mesurer des quantités de fer soluble supérieures à la limite de solubilité du fer dans l'eau : l'eau, au contact de l'aérosol, se charge de fer colloïdal et traverse le filtre avant son agrégation ; les particules de fer colloïdal agrégé sont donc incluses dans la solution qui sera analysée. Ceci n'est pas vrai dans le cas d'un protocole type « Batch » : les temps de contact sont plus longs et permettent au fer colloïdal ( $< 0,2\ \mu\text{m}$ ) de s'agréger ( $> 0,2\ \mu\text{m}$ ) ; les agrégats sont retenus à la filtration qui précède l'analyse de la phase liquide, et donc ils se soustraient à cette analyse.

La limite thermodynamique de solubilité du fer dans l'eau de mer est faible (voir chapitre I), mais la quantité de fer soluble qui est soumise à l'analyse peut être largement plus élevée ; en effet, l'essentiel du fer dissous est déplacé dans l'eau de mer vers les ligands, et la limite de solubilité de fer y est donc largement dépendante de la quantité de ligands du fer présents [Wu et al., 2007, Mendez et al., accepté]. Il en résulte qu'il est important de tenir compte de la concentration particulaire, lorsqu'un protocole type « Batch » est utilisé. Une étude récemment publiée par Wu et al. [2007] propose un nouveau type de protocole, permettant de mesurer la dissolution d'aérosols collectés sur des filtres dans un réacteur, en semi-continu, évitant d'atteindre la saturation de l'eau de mer en fer. Ce protocole, qui certes ne résout pas le problème de la représentativité des mesures de dissolution du fer par rapport au processus naturel, est un compromis prometteur entre l'approche « leaching » et l'approche « Batch ».

Il semble important de noter ici que l'utilisation de l'eau de mer, au lieu de l'eau désionisée, comme phase liquide dans les mesures de dissolution du fer, est importante. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'un protocole de type « Batch » est utilisé. En effet, indépendamment du rôle du pH largement explicité ci-avant, l'augmentation de la force ionique induite par l'utilisation de l'eau de mer par rapport à l'eau désionisée, modifie largement les processus d'agrégation colloïdale [Stumm et Sulzberger, 1992].

Les expériences réalisées dans ce travail permettent de suggérer un mécanisme de dissolution en deux étapes : la première étape concerne la part de fer la plus labile, située à la surface des particules, rapidement (« instantanément ») dissoute ; la quantité de fer soluble durant cette étape peut être estimée par « leaching ». La deuxième étape correspond à la dissolution d'un fer plus difficilement accessible (inclus dans une maille cristalline, par exemple) estimée par un protocole de type « Batch » où les

temps de contact entre la phase liquide et la phase solide sont plus longs. Ce travail a permis de mettre en évidence le rôle de la matière organique dissoute dans la phase liquide lors de cette détermination.

## **5.2. IMPACT SUR LES CONNAISSANCES CONCERNANT LA DISSOLUTION DU FER ATMOSPHÉRIQUE DANS L'OCÉAN DE SURFACE**

Il est important de rappeler que les mesures de solubilité qui seront décrites ici, concernent la part de fer passant à travers une membrane de  $0,2\ \mu\text{m}$ . Elles ne constituent, en aucun cas, des mesures de la biodisponibilité du fer pour les organismes marins.

Jusqu'à présent, tous les modèles biogéochimiques de l'océan global, qui tiennent compte du fer comme micro-nutriment, utilisent comme flux d'entrée du fer à la surface des données issues de modèles globaux de poussières minérales. Le taux de dissolution de ce flux est supposé constant à travers la couche de surface de l'océan [Aumont et al., 2003 ; Moore et al., 2004 ; Parekh et al., 2004], ou encore constitue un degré de liberté du modèle [Archer et Johnson, 2000]. Des modèles à plus haute résolution en une dimension ne décrivent pas non plus précisément la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer [Chase et al., 2006 ; Mongin et al., 2006]. Les limites actuelles des modèles biogéochimiques pour décrire avec précision le cycle du fer, en raison des incertitudes sur différents paramètres intervenant dans sa simulation (utilisation biologique, complexation ...), font qu'une paramétrisation explicite et complexe de la dissolution du fer atmosphérique ne constitue pas une priorité dans leur développement. Cependant, au fur et à mesure de l'augmentation de leur résolution, de leur complexification, et de leur amélioration en général, une paramétrisation plus précise deviendra nécessaire. Ce travail n'a pas la prétention de fournir une telle paramétrisation, mais d'utiliser les quelques indications qui découlent des différentes expériences réalisées afin d'en explorer les possibilités.

Un premier calcul irréaliste à l'échelle globale doit permettre de montrer l'intérêt d'une telle paramétrisation. On admet tout d'abord que les particules, qui arrivent à la surface de l'océan, sont immédiatement mélangées sur l'ensemble de la couche de mélange, considérée chimiquement homogène (ceci constitue une importante approximation - voir partie 4.3, ce chapitre). Un flux moyen mondial de poussières minérales de  $0,53\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  [Mahowald et al., 2005] est estimé se déposer dans une couche de mélange globale de 10 m avec un temps de séjour des particules dans la couche de mélange de 15 jours [Croot et al., 2004]. Ceci entraîne une concentration globale de fer total issu du dépôt de poussières de 0,5 nM dans la couche de mélange. Cette valeur est largement sur-estimée pour la plus grande partie de l'océan, car la couche de mélange y est plus profonde que 10 m [de Boyer Montégut et al., 2004] et le flux de poussières est largement inférieur au flux moyen sur la plus grande partie de l'océan. Si on estime la concentration en ligands du fer dans les eaux de surface à 0.5 nM, ce calcul permet de déduire que, dans la plupart des cas, le fer atmosphérique susceptible d'être dissous dans l'eau de mer n'est pas limité par la capacité de dissolution des ligands spécifiques du fer, justifiant ainsi de chercher à déterminer la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

Selon les résultats obtenus précédemment, il est proposé d'exprimer le pourcentage de dissolution ( $\%_{\text{diss-Fe}}$ ) du fer atmosphérique comme la somme de deux termes:

$$\%_{\text{diss-Fe}} = \%_{\text{diss-Fe}}[\text{insta}] + \%_{\text{diss-Fe}}[\text{tardif}] (t)$$

où :

- $\%_{\text{diss-Fe}}[\text{insta}]$  correspond à la fraction de fer dissous instantanément ; cette dissolution est supposée avoir lieu pendant un temps court, et la valeur n'est donc pas exprimée en fonction du temps ;
- $\%_{\text{diss-Fe}}[\text{tardif}]$  correspond à la dissolution décrite comme « tardive » ; elle a lieu durant un temps plus long (significatif par rapport au temps de séjour des particules dans l'eau de mer) et doit donc être exprimée en fonction du temps.

**Concernant le terme  $\%_{\text{diss-Fe}}[\text{insta}]$  :** Même si la vitesse de dissolution de ce terme peut dépendre de la concentration en matière organique dissoute dans l'eau de mer, il est considéré que ce processus se déroule rapidement (« instantanément ») et donc de manière complète dès que les particules atmosphériques entrent en contact avec l'eau de mer. En première approximation, cette fraction dépend donc uniquement des caractéristiques de surface des particules, modifiées par le transport et par le mélange avec des aérosols d'origine anthropique. Le terme de distance de transport est difficile à expliciter dans une telle expression, car il prend en compte, non seulement la distance effective entre la source et lieu de dépôt, mais aussi tout le parcours de la particule. En conséquence, on utilisera la relation entre la solubilité et la concentration en fer total des aérosols, qui a été mise en avant dans cette étude.

$\%_{\text{diss-Fe}}[\text{insta}]$  peut donc être mieux exprimé par la relation :

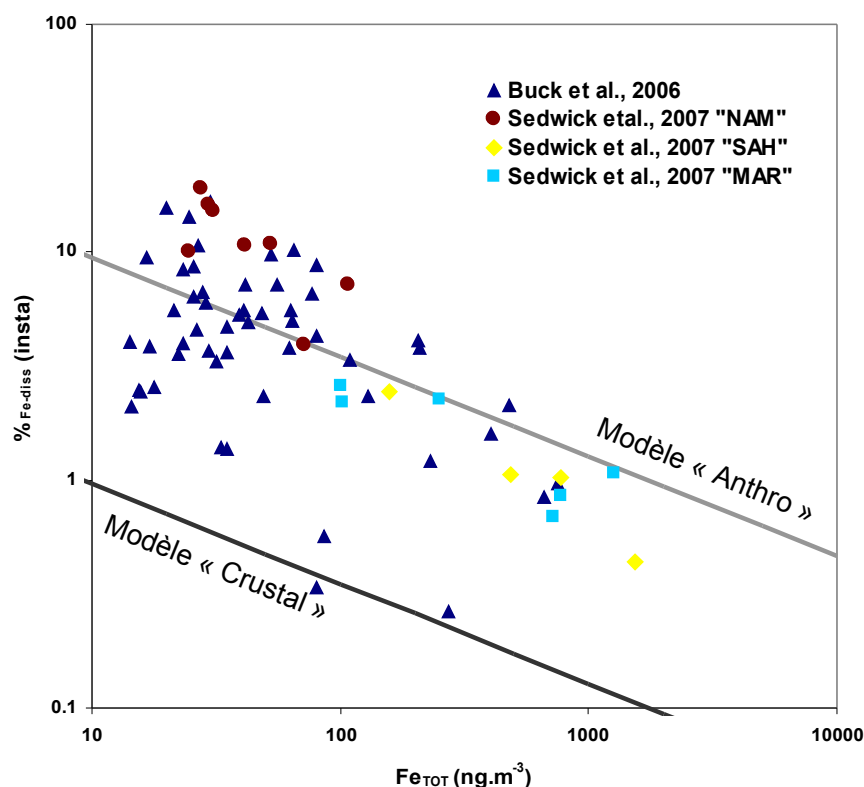
$$\%_{\text{diss-Fe}}[\text{insta}] = A * Fe_{\text{tot}}^{-b}$$

où

- «  $-b$  » correspond à la valeur déterminée pour des aérosols d'origine crustale et vaut 0,44 pour des concentrations de fer total  $[Fe_{\text{tot}}]$  exprimées en  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$  ; comme indiqué dans la partie 3, cette valeur peut être considérée commune à tous les types d'aérosol ;
- «  $A$  » dépend de la nature des aérosols, avec une valeur minimale pour les aérosols d'origine crustale ; la valeur augmente lors du mélange avec des aérosols d'origine anthropique ; une valeur de 2,6 a été obtenue pour les particules d'origine crustale et constitue la valeur d'un **modèle de dissolution « crustal »** ; pour décrire le groupe « anthro » une valeur 10 fois supérieure à la valeur crustale est choisie ; la valeur de 26 permet, en effet, de décrire correctement la distribution des valeurs de ce groupe déterminées dans ce travail, et représente donc la valeur d'un **modèle de dissolution « anthro »**.

Afin de tester cette paramétrisation de la dissolution instantanée, des valeurs d'autres études ayant mesuré la dissolution instantanée avec un protocole de « leaching » proche de celui utilisé dans cette étude, sont comparées. Seules deux études existent : une étude dans le Pacifique Nord [Buck et al., 2006] utilisant de l'eau de mer, et une étude dans l'océan Atlantique à la station BATS [Sedwick et al., 2007] utilisant de l'eau désionisée (pH 5,5). La figure V.16 indique la distribution des valeurs obtenues au cours de ces deux études, superposées aux deux modèles de dissolution proposés ici (les deux droites).





**Figure V.16:** Solubilité du fer instantané en fonction de la concentration en fer total des échantillons des études de Sedwick et al., 2007 et de Buck et al., 2006. Les droites correspondent aux modèles de dissolution « instantanée » présentés dans ce travail.

L'étude de *Buck et al.* [2006] dans le Pacifique Nord (qui est sous l'influence des importantes émissions anthropiques asiatiques) semble en bon accord avec les paramétrisations proposées pour la dissolution instantanée dans ce travail. Seuls trois points se trouvent alignés sur le modèle « crustal » et correspondent à des échantillons collectés au cours d'événements de poussières des déserts asiatiques, démontrés dans le travail de *Buck et al.* [2006]. La plupart des points sont dispersés autour du modèle « anthro ».

L'étude de *Sedwick et al.* [2007] dans l'Atlantique Nord différencie les échantillons en trois groupes en fonction des trajectoires des masses d'airs échantillonnées : un groupe « NAM » présentant une signature anthropique, un groupe « SAH » présentant une signature crustale, et un groupe « MAR » correspondant aux échantillons dont les sources n'ont pas pu être déterminées par les trajectoires. Cette étude présente un modèle simple de mélange entre particules minérales et particules d'origine anthropique qui permet de prédire la dissolution des échantillons collectés. L'ensemble des points, indépendamment de leur source, semble s'aligner sur le modèle « Anthro ». Cependant, les échantillons « NAM » semblent s'aligner au-delà des valeurs maximales de dissolution. Si les modèles de dissolution proposés ici étaient exacts, ces résultats indiqueraient que l'ensemble des échantillons collectés est influencé par des particules issues de sources anthropiques, **suggérant que dans l'hémisphère Nord l'importance des**

**sources de particules anthropiques est tellement grande que leur influence serait quasiment systématique, même au dessus de l'océan ouvert.** Cependant, il est important de noter que les mesures de dissolution effectuées par *Sedwick et al. [2007]* ont été réalisées dans de l'eau désionisée, surestimant certainement les valeurs de dissolution par rapport à l'eau de mer.

**Concernant le terme %<sub>diss-Fe</sub> [tardif]** : Ce terme concerne la fraction de fer qui se dissout plus lentement que la fraction dite « instantanée ». Il est nécessaire de l'exprimer en fonction du temps pour déterminer son importance en fonction du temps de séjour des particules dans la colonne d'eau. Ce terme dépend – en plus de la nature des particules et de leur transport – de la nature de l'eau de mer utilisée pour la dissolution. La partie 4 de ce chapitre a montré que l'évolution au cours du temps des concentrations de fer dissout à partir des particules atmosphériques  $[dFe]_{atmos}$  suit une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration dans l'eau de mer de ligands libres pouvant lier le fer ( $L_0$ ). Si  $L_0$  représente la quantité de ligands libres présents dans l'eau de mer avant la dissolution, la loi cinétique d'ordre 1 représentant la dissolution du fer atmosphérique peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\ln \frac{L_0}{(L_0 - [dFe]_{atmos})} = kt$$

$[dFe]_{atmos}$  peut donc être exprimée en fonction du temps par l'expression suivante :

$$[dFe]_{atmos} = L_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

Le développement limité à l'ordre 1 au voisinage de 0 de la fonction  $e^{-kt}$  correspond à la fonction  $1 - kt$ . En conséquence, pour des temps « courts » (< 5 jours), la dissolution peut donc être exprimée par une loi linéaire :

$$[dFe]_{atmos} = L_0 \cdot kt$$

Ceci a effectivement été observé expérimentalement (partie 4) ; les concentrations de fer dissous dans la phase de cinétique lente ont augmenté linéairement durant les 5 jours de l'expérience.

La concentration en ligands de l'eau de mer ( $L_0$ ) ne correspond pas, ici, aux ligands mesurés par les techniques voltampérométriques dans une fenêtre de détection précise. Nous considérons que cette concentration correspond à l'ensemble des sites présents dans la matière organique dissoute, capables de maintenir le fer en solution. Ces sites présentent un continuum de capacité de complexation réparti au sein de la matière organique dissoute. En conséquence, il est estimé ici, qu'à une augmentation de matière organique dissoute dans l'eau de mer correspond une augmentation de la capacité de complexation de l'eau de mer, et que donc  $L_0$  est proportionnel aux concentrations de DOC mesurées dans l'eau de mer. Ceci est en accord avec diverses études récentes portant sur les liens entre le DOC et la spéciation du fer dans l'océan [e.g. *Chen et al., 2004 ; Hiemstra et Van Riemdjick, 2006*].

La concentration de  $[dFe]_{atmos}$  peut donc être exprimée de la manière suivante :

$$[dFe]_{atmos} = a \cdot DOC \cdot (1 - e^{-kt})$$

avec :

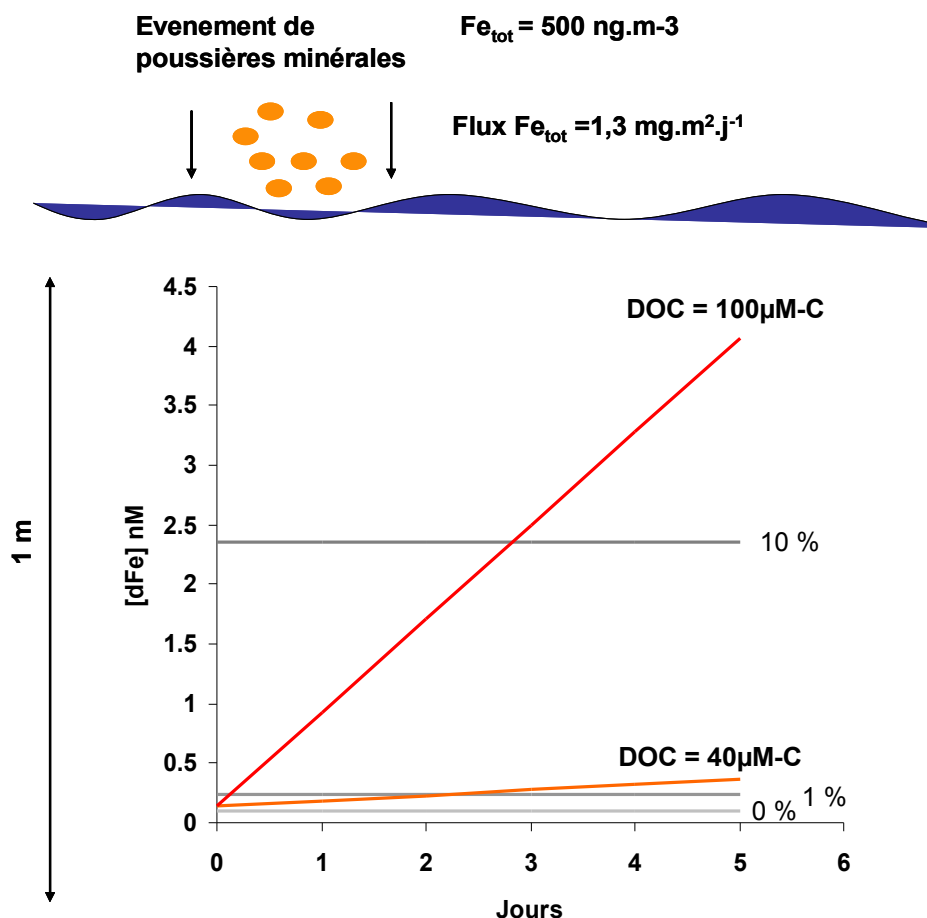
- «  $a$  » est le terme qui lie les concentrations de DOC à la quantité de ligands libres dans l'eau de mer ; selon les données obtenues dans ce travail :  $a = 0,088 \text{ nM-eqFe} / \mu\text{M-eqC}$  ;
- «  $k$  » dépend de la nature des particules ; comme explicité dans la partie 3, ce terme semble moins variable en fonction de la nature des particules pour la dissolution tardive que pour la dissolution instantanée ; lors de l'expérience avec un « *end member* » de poussières minérales  $k = 0,14$  (voir partie 4) ; cependant des études complémentaires avec d'autres « *end members* » sont nécessaires pour cerner l'effet du transport et de la nature des particules sur ce terme.

La paramétrisation proposée ici permet d'exprimer l'évolution de la concentration de fer dissous dans l'eau de mer en fonction du temps. La fraction de fer dissous à partir des particules atmosphériques est donc, dans ce cas, dépendante de la concentration de particules en solution. En milieu naturel, ceci constitue un paramètre difficile à contraindre. Ce point sera discuté dans les perspectives de ce travail.

**En conclusion**, ce travail propose une estimation empirique de la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer. De nombreux termes de cette paramétrisation restent à contraindre plus rigoureusement. Un aspect important n'est pas estimé dans cette paramétrisation : les processus de dissolution des particules en équilibre avec les processus d'adsorption du fer à la surface des particules. Dans certains cas, l'adsorption semble dominer la dissolution. En effet, au cours de l'expérience présentée en partie 4, pour trois échantillons, aucune dissolution n'a pu être observée à partir des particules introduites. Il est fortement probable que l'adsorption du fer dissous par les particules domine, dans ces cas, la mise en solution du fer, entraînant un bilan nul de dissolution.

Cette paramétrisation est basée sur l'hypothèse suivante : le fer des aérosols, susceptible d'être dissous, est partagé entre une fraction « instantanément » soluble au contact de l'eau de mer et une fraction plus lentement soluble. La fraction « instantanément » soluble peut être exprimée uniquement en fonction de la nature et du transport subi par les particules. Par contre, la fraction plus lente doit prendre en compte la capacité de complexation du fer par l'eau de mer dont dépendent les cinétiques mises en jeu. Il est à noter que les estimations récentes de dissolution de *Wu et al. [2007]*, réalisées avec un nouveau protocole de type « open flow » permettant d'estimer l'effet de la dissolution instantanée et de la dissolution tardive, sont compatibles avec les conclusions développées ici. Les données de ce travail n'ayant pas été mises à disposition par leur auteur, elles n'ont pas pu être comparées de manière rigoureuse.

Afin d'illustrer les effets de cette paramétrisation sur l'impact des apports de fer dans la colonne d'eau, la figure V.17 présente un cas théorique de dissolution d'un apport de  $1,3 \text{ mg.m}^{-2}$  dans une colonne d'eau de 1 m de profondeur selon plusieurs scénarios de dissolution. Cette figure permet de comparer ces différents scénarios et illustre la nécessité de prendre en compte l'effet de la matière organique dissoute sur les processus ayant lieu à l'échelle de quelques jours.



**Figure V.17** : Schéma conceptuel présentant le cas d'un flux sec de fer atmosphérique de  $1,3 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  se déposant durant une journée et se mélangeant dans une colonne d'eau de 1 m avec une concentration initiale de fer de 0,1 nM. L'évolution des concentrations en fer dissous dans la colonne durant 5 jours est présentée en prenant en compte 5 scénarios de dissolution: (1) un scénario où aucune dissolution n'a lieu (0%), (2) un scénario à 1 % de dissolution, et (3) un scénario à 10 % de dissolution. Ces deux scénarios correspondant aux valeurs généralement admises de dissolution. Deux scénarios issues de la paramétrisation présentée dans ce travail sont illustrés dans les cas d'une concentration en DOC (4) de 40  $\mu\text{M-C}$  et (5) de 100  $\mu\text{M-C}$ .

### 5.3. PERSPECTIVES

Cette ébauche de paramétrisation, bien qu'encore insuffisante, peut permettre de définir des stratégies d'étude pour en quantifier avec plus de précision les différents termes. Le rôle des particules d'origine anthropique dans l'augmentation de la part de fer soluble instantané doit être étudié de manière plus rigoureuse pour définir le type de particules responsables. L'observation des particules au microscope électronique est indispensable pour en déterminer la nature physico-chimique. La relation entre la concentration en fer total et la part de fer dissous doit être mieux comprise. Bien que le rôle du transport semble prouvé, le mécanisme expliquant l'augmentation de dissolution qui y est liée n'est pas mis en évidence. Enfin, la nature des espèces organiques en solution, responsables de l'augmentation de solubilité du fer, doit être définie pour comprendre les mécanismes mis en jeu.

Une question n'a pas été abordée ici jusqu'à présent, alors qu'elle est d'une importance capitale pour comprendre le processus naturel de dissolution du fer atmosphérique dans l'océan de surface : Quel est le devenir des particules atmosphériques qui se déposent à la surface de l'océan ? Les estimations faites jusqu'à présent considèrent que la couche de mélange de la surface de l'océan est homogène ; dès l'instant où des poussières atmosphériques atteignent cette surface, elles y sont immédiatement réparties de façon homogène. Le processus semble être plus complexe.

L'existence d'un mince film d'eau à l'interface océan - atmosphère, appelé « micro-couche », est largement reconnue. Cette micro-couche est définie à des fins opérationnelles comme le premier millimètre de la colonne d'eau [Liss et Duce, 1997]. Elle diffère des couches d'eau sousjacentes par une plus grande abondance en matière organique dissoute, mais également, dans certains cas, par l'abondance bactérienne [Obernosterer et al., 2005]. La cohésion de cette couche, grâce aux propriétés tensio-actives de la matière organique qu'elle contient, rend possible une accumulation de fines particules atmosphériques. Une part du fer atmosphérique est susceptible de se dissoudre « instantanément » ; cette dissolution est donc susceptible d'avoir lieu dans la micro-couche. Au regard de sa composition particulière, mais aussi du fort impact du rayonnement solaire, la micro-couche constitue, sans aucun doute, une zone particulièrement intéressante pour l'étude des processus de dissolution.

En dessous de cette micro-couche, la couche de mélange est définie comme une couche d'iso-densité, ce qui n'implique pas que les espèces chimiques y soient parfaitement mélangées. Dans un fluide au repos, la vitesse de chute des particules peut être estimée par la loi de Stokes. Par cette méthode, Ridame et Guieu [2002] ont estimé des vitesses de chute à  $< 5 \text{ cm} \cdot \text{j}^{-1}$  pour les particules de  $< 1 \text{ } \mu\text{m}$ , alors que ces vitesses peuvent atteindre  $10 \text{ m} \cdot \text{j}^{-1}$  pour des particules de  $15 \text{ } \mu\text{m}$ . Ceci implique des temps de séjour longs, dans les premiers mètres de la couche de mélange, pour les particules submicroniques. Ces particules ayant vraisemblablement le facteur de dissolution du fer le plus important, l'essentiel de cette dissolution pourrait avoir lieu dans les premiers mètres de la colonne d'eau. Cependant, les eaux de surface peuvent difficilement être considérées comme des fluides au repos ; le devenir des particules atmosphériques dans la couche de mélange est donc vraisemblablement contrôlé par des phénomènes de turbulence et de mélange dans cette couche. Les scientifiques qui s'intéressent aux espèces planctoniques dans la couche de mélange développent des modèles à haute résolution pour quantifier ce type de phénomène [e.g. Ross, 2006]. L'application de ces modèles aux problèmes présentés ici pourrait être envisagée.

Le rôle de l'activité biologique sur la dissolution du fer atmosphérique n'a été abordé dans ce travail que par son aspect chimique, en tentant de quantifier l'effet des variations saisonnières de matière organique dissoute sur la dissolution du fer. Cependant, l'activité biologique également peut avoir une influence physique sur la dissolution. Celle-ci peut s'exercer de deux façons :

- l'activité biologique est susceptible d'accélérer l'élimination des particules atmosphériques de la couche de mélange par un effet de ballastage [Buat-Menard et al., 1989] ;
- certains organismes, par leur activité de prédation, sont susceptibles d'augmenter la dissolution du fer des particules atmosphériques lors de leur ingestion (ceci a été démontré sur des particules d'oxyde de fer en présence de protozoaires [Barbeau et al., 2001]).

## VI. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

Les objectifs de ce travail se résument en deux groupes de questions :

- **Quels sont la nature, la concentration, et le flux, du fer atmosphérique au dessus de ces larges zones océaniques de l'hémisphère Sud que constituent l'océan Austral et le Sud-Est Pacifique ? Que valent les estimations des modèles globaux de poussières minérales pour ces zones dans lesquelles les aérosols n'ont jamais été échantillonnés ? Quelle est l'importance de la source atmosphérique de fer par rapport au fer « issu du fond » dans des zones soumises à de très faibles apports atmosphériques ?**
- **Quels sont les facteurs qui influencent la dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer ? Quel est l'importance de la nature et du transport des particules atmosphériques sur la dissolution ? Quel y est l'impact de la matière organique dissoute – dont les ligands du fer – contenue dans l'eau de mer ? Et finalement, des lois générales, valables pour l'ensemble de l'océan, peuvent-elles être établies en matière de dissolution du fer atmosphérique ?**

L'exploitation du travail de terrain et de laboratoire (décrit aux chapitres II et III) a permis d'apporter des éclairages nouveaux, basés sur des données originales portant sur les flux de fer total sur les océans de l'hémisphère Sud (chapitre IV), et portant sur la dissolution du fer atmosphérique (chapitre V).

La première partie récapitulera les principaux résultats de l'ensemble du travail.

Les deux parties suivantes vont tenter de relier les résultats des chapitres IV et V pour discuter les limites de notre compréhension du cycle du fer à l'interface océan - atmosphère et répondre aux deux questions : Quelles sont les principales sources d'incertitude dans la connaissance actuelle dans ce domaine ? Quelles sont les conséquences de ces incertitudes sur notre compréhension des cycles biogéochimiques ?

Enfin, en quatrième partie, certaines perspectives ouvertes par ce travail seront discutées.

## 1. PRINCIPAUX RÉSULTATS

Les échantillonnages effectués au cours de trois campagnes en mer dans l'hémisphère Sud, de dix campagnes au site DYFAMED en mer Méditerranée, et d'un suivi annuel au site du Cap Ferrat ont constitué la base de ce travail. L'exploitation des échantillons, des expériences de laboratoire et l'analyse de données atmosphériques ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1. L'apport atmosphérique de fer au dessus des larges zones étudiées de l'hémisphère Sud (océan Austral et Sud-Est Pacifique) est exclusivement dû à des particules minérales de petite taille, vraisemblablement transportées sur de longues distances dans l'atmosphère.
2. Les flux de fer atmosphérique estimés par des modèles globaux de poussières minérales, utilisés comme données d'entrée dans de nombreux modèles biogéochimiques de l'océan, sont surestimés pour de larges zones océaniques de l'hémisphère Sud. Une nouvelle estimation de dépôt de poussières minérales sur cet hémisphère, à partir d'une méthode simple de modification de l'importance relative des sources, basée sur les résultats de cette étude, a été proposée et analysée. La surestimation des flux de poussières minérales, mise en évidence dans le modèle global présenté par *Luo et al. [2003]*, semble due plutôt à une mauvaise estimation du transport à longue distance des poussières qu'à une mauvaise estimation de l'émission par les zones-sources.
3. Il est proposé dans ce travail que la dissolution du fer contenu dans les poussières atmosphériques est la combinaison d'un processus de dissolution rapide (« instantané »), largement dépendant de la nature et de « l'histoire » des particules atmosphériques, et d'un processus plus lent, largement contrôlé par la nature de l'eau de mer où les particules se déposent.
4. Cette étude a permis de montrer que la dissolution « instantanée » des poussières minérales dans l'eau de mer suit une loi puissance en fonction de la concentration en fer total (et donc en particules). Cette loi indique une plus forte dissolution des poussières lorsqu'elles ont été soumises à un transport atmosphérique de longue distance. Ceci confirme, dans l'eau de mer et avec des échantillons prélevés en des endroits très distincts du globe, l'hypothèse émise par *Baker et Jickells [2006]*. Ceci ouvre la voie vers des estimations quantitatives globales plus robustes de la solubilité du fer atmosphérique issu des particules minérales. La solubilité du fer dans l'eau de mer de ces particules est comprise entre 0,1 % et 10 % pour l'ensemble des échantillons de cette étude et constitue une bonne estimation des valeurs possibles représentatives de l'océan global. Une analyse de l'ensemble des données existant de dissolution de poussières minérales dans l'eau de mer confirme cet intervalle.
5. La présence de particules d'origine anthropique (pollution urbaine, feux de biomasse) augmente significativement la dissolution du fer par rapport à la distribution décrite pour les poussières minérales. Deux lois « limites » de dissolution semblent exister: une pour les poussières minérales, et une autre pour les poussières « anthropiques ». Les dissolutions à l'échelle globale se distribuent entre ces deux lois en fonction de leur composition relative. La caractérisation du « *end member* » anthropique n'a pas pu être déterminée dans ce travail.

6. Dans l'eau de mer les processus de dissolution plus lents sont contrôlés par la concentration de ligands organiques pouvant lier le fer dissous. En effet, la vitesse de dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer à l'échelle de plusieurs jours est corrélée positivement à la quantité de matière organique dissoute. Cette tendance est également observée pour les ligands spécifiques du fer, mesurés par une technique voltampérométrique. Cependant, la quantité de ligands spécifiques, mesurée par cette technique, n'explique pas mieux la dissolution que la quantité totale de carbone organique dissous.

## 2. INCERTITUDES SUR LES FLUX ET INCERTITUDES SUR LA DISSOLUTION

Les modèles globaux de poussières sont performants dans l'hémisphère Nord pour saisir la variabilité et l'amplitude des flux atmosphériques de poussières minérales vers l'océan [Luo et al., 2003 ; Ginoux et al., 2004]. En effet, il existe pour cet hémisphère, un nombre significatif de données *in situ* (avec notamment des séries temporelles, dont certaines, par exemple au site de *Barbados*, de plus de 30 ans) permettant une validation des concentrations atmosphériques des modèles. De plus, l'activité des sources de l'hémisphère Nord (en particulier le Sahara) a fait l'objet de très nombreuses études et est donc correctement documentée [e.g. Engelstaedter et al., 2006]. A l'opposé, pour l'hémisphère Sud, les modèles globaux de poussières, qui fournissent pour de larges zones océaniques les seules valeurs disponibles concernant les flux atmosphériques du fer, surestiment notablement ces flux sur de vastes zones d'océan ouvert (chapitre IV). Enfin, deux articles de synthèse ayant pour objet le dépôt global de poussières minérales à la surface de l'océan [Mahowald et al., 2005 ; Jickells et al., 2005] soutiennent que, à l'heure actuelle, la principale source d'incertitude concernant les estimations de l'impact du dépôt de fer atmosphérique à la surface des océans est le manque de connaissances sur la solubilité du fer atmosphérique dans l'eau de mer. **Il semble donc important de mieux cerner, pour les différentes zones de l'océan mondial, quelle est la source principale d'incertitude dans les estimations des flux atmosphériques de fer dissous.**

Sur de larges zones océaniques de l'hémisphère Sud, le fer atmosphérique est véhiculé exclusivement par des poussières minérales (chapitre IV). À l'opposé, dans la seule zone étudiée de l'hémisphère Nord, le site du Cap Ferrat, située dans une zone côtière largement urbanisée, le fer atmosphérique semble véhiculé par un mélange de particules minérales, de particules d'origine anthropique ou encore de feux de biomasse (chapitre V). Pour les aérosols dont le fer est exclusivement d'origine minérale, ce travail a montré que les variations de solubilité du fer semblent liées par une loi simple au transport des particules. Les valeurs sont comprises entre 0,1 % et 10 %, et suivent une loi puissance en fonction de la concentration de fer total dans l'aérosol. A l'opposé, les aérosols composés d'un mélange de poussières de diverses sources (désertique, pollution, feux de biomasse ...) montrent une solubilité du fer systématiquement plus élevée, mais avec une incertitude plus importante dans sa détermination, car l'influence de différentes sources de matières carbonées sur la solubilité semble variable.



En conséquence, en fonction du niveau d'incertitude, les zones océaniques ouvertes peuvent être divisées en deux types selon la nature du fer atmosphérique qui s'y dépose.

- (1) Les zones de l'océan ouvert de l'hémisphère Nord sont soumises à un dépôt important de poussières minérales. Cependant, au regard de l'importance des sources anthropiques dans cet hémisphère, l'influence des particules d'origine anthropique semble affecter une large part (sinon l'intégralité) des océans ouverts de cet hémisphère, comme illustré par des études en mer des Sargasses [Sedwick et al., 2007] et dans le Nord Pacifique [Meskhidze et al., 2003]. Dans ces zones, **l'estimation de la solubilité, qui dépend du mélange de particules issues de sources diverses, peut alors être considérée comme une source d'incertitude plus importante que l'estimation du flux de fer total.**
- (2) Les zones de l'océan ouvert de l'hémisphère sud sont soumises à de faibles apports atmosphériques et uniquement de nature minérale. L'incertitude sur les flux y est grande, alors que l'estimation de la solubilité du fer atmosphérique suit la tendance observée pour les poussières minérales (voir chapitre V). **L'estimation du flux de fer total peut donc être considérée comme une source d'incertitude plus importante que l'estimation de la fraction de fer soluble.**

### 3. IMPACT DES RÉSULTATS SUR LES CYCLES BIOGÉOCHIMIQUES

Dans l'océan ouvert, les concentrations de fer dans l'eau de mer sont influencées, schématiquement, par deux sources principales : (1) les apports atmosphériques qui viennent du haut, et (2) les apports par le fond. Au regard de l'importance du fer dans de nombreux processus biologiques, l'estimation de l'impact relatif de ces deux sources présente un intérêt évident.

La présente étude a permis de mettre en évidence, avec des données *in situ*, que sur de larges étendues océaniques de l'hémisphère sud, le flux de fer atmosphérique est inférieur au flux du fond. Il est à noter que les approximations sur la dissolution du fer qui ont été faites pour arriver à cette conclusion (chapitre IV), ont été étayées par la suite (chapitre V).

La nouvelle estimation à la baisse des flux atmosphériques par rapport aux flux des modèles globaux de poussières minérales réduit l'impact potentiel du dépôt atmosphérique sur la productivité océanique. Bien que certaines études suggèrent un effet ponctuel du dépôt de poussières atmosphériques sur la productivité [Brévière et al., 2006], les estimations de ce travail permettent de mieux comprendre pourquoi les différentes tentatives pour mettre en évidence un effet direct du transport des poussières vers des zones de l'océan Austral n'ont pas apporté de résultats probants [Gabric et al., 2002 ; Boyd et al., 2004 ; Meskhidze et al., 2007]. Les estimations de flux du présent travail concernant l'océan Austral – que ce soit les estimations de flux sur une zone proche d'une source de poussières (campagne SAZ-SENSE) ou sur une zone très éloignée d'une telle source (campagne KEOPS) – indiquent que le flux atmosphérique de fer, bien que non négligeable par rapport à celui du fond, n'est pas suffisant pour soutenir significativement la production biologique.

Dans la zone ultra-oligotrophe du Sud-Est Pacifique, le flux extrêmement faible de fer atmosphérique déterminé pourrait être à l'origine du fonctionnement biogéochimique particulier de cette région [Bonnet et al., rev]. Un modèle de biogéochimie de l'océan intégrant le fer comme micro nutriment [Moore et al., 2004] et modélisant explicitement la fixation d'azote, estime qu'au coeur de la gyre du Sud-Est Pacifique, la fixation d'azote est limitée par le fer. Ceci est contredit par les résultats mesurés *in situ* par Bonnet et al. [rev]. La surestimation des apports de fer par l'atmosphère dans cette zone pourrait donc entraîner une surestimation de la fixation d'azote.

Dans le cas de zones océaniques oligotrophes et fortement stratifiées pendant une grande partie de l'année, telle que la mer Méditerranée (mais aussi la mer des Sargasses), les apports atmosphériques représentent un apport essentiel de nutriments pour la couche mélangée de surface [Jickells, 1999 ; Bonnet et Guieu, 2006]. L'activité autotrophe de la couche de surface pourrait à certaines périodes se trouver limitée par la disponibilité du fer [Sarhou et Jeandel, 2001 ; Bonnet et Guieu, 2006]. Bien que dans la plupart des cas, la limitation de la production est contrôlée par la disponibilité du phosphore ou de l'azote, les apports de fer pourraient y jouer un rôle important, en régulant le processus de fixation d'azote [Mills et al., 2004]. De telles zones sont soumises à d'importants apports atmosphériques de fer d'origine anthropique, en plus des apports de poussières minérales. Cette étude a mis en évidence une solubilité systématiquement plus élevée de tels apports dans l'eau de mer. Ces zones pourraient donc présenter une sensibilité particulière aux augmentations des émissions d'origine anthropique en influençant le fonctionnement des écosystèmes présents.

Ce travail a également permis de montrer que la dissolution du fer atmosphérique est corrélée positivement à l'abondance de la matière organique dissoute et des ligands du fer (constituant une partie de la matière organique dissoute). Cette matière organique dissoute est largement liée au fonctionnement trophique du milieu. Ceci semble indiquer l'existence d'une boucle de rétroaction entre l'activité biologique et la dissolution du fer. Cependant, les incertitudes sur la nature des produits et la nature des processus en oeuvre, entraînent une forte limitation à la compréhension de cette rétroaction.

#### 4. PERSPECTIVES

**Compréhension de la dissolution du fer issu de particules d'origine anthropique.** Les particules d'origine anthropique constituent un groupe de particules hétérogènes qui, selon leur nature, semblent se comporter différemment vis-à-vis de la dissolution. Une étude de dissolution de différents « *end members* » de sources anthropiques dans l'eau de mer (combustion de biomasse, pollution urbaine, combustion industrielle) devrait permettre de mieux prévoir les cas limites. Ceci devrait ensuite permettre de mieux comprendre la dissolution du mélange de ces différents « *end members* », qui a lieu dans l'atmosphère.

**Carte de flux atmosphériques de fer soluble vers l'océan.** Une étude récente de Luo et al. [sous presse] présentant un exercice de modélisation prenant en compte les émissions de fer issu de phénomènes de combustion (activités humaines et feux de biomasse) pourrait être utilisée pour cela. Cette

étude utilise le modèle évoqué dans ce travail (dont les valeurs semblent surestimées pour de larges zones de l'hémisphère Sud – voir chapitre IV) pour simuler le transport et le dépôt de poussières minérales, mais également de poussières issues de sources de combustion (feux de biomasse et activité humaine), et permet donc d'estimer des flux de fer total plus réalistes. Pour utiliser ce modèle, il faudrait : (1) évaluer la validité des simulations d'émission des particules issues de combustion, et (2) corriger la simulation du transport et du dépôt des poussières à longue distance (en particulier pour l'hémisphère Sud - chapitre IV). Les estimations de la part de fer transportée par des particules minérales et des particules issues de la combustion permettraient alors de calculer la quantité de fer soluble se déposant, en utilisant les lois empiriques estimées au chapitre V.

**Compréhension du rôle de la matière organique dissoute.** Les titrages de ligands du fer par voltampérométrie réalisées dans ce travail ont mis en évidence les faiblesses de cette méthode pour comprendre la spéciation organique du fer dans l'eau de mer. La caractérisation à l'échelle moléculaire (par des techniques de séparation et d'analyse à haute résolution : spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire) des différents groupes de molécules organiques, ou des fonctions chimiques responsables de la complexation du fer dans l'eau de mer, devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent la dissolution du fer atmosphérique (réactions de surface sur les particules, phénomènes d'adsorption). Ceci ne constitue cependant pas une perspective propre à ce travail, mais concerne la compréhension du rôle et de la nature de la matière organique dissoute dans son ensemble.

**Compréhension du devenir des particules atmosphériques dans l'océan.** La compréhension du devenir des particules atmosphériques dans la couche mélangée de surface, en tenant compte de l'influence de la micro-couche et du mélange turbulent dans la couche mélangée, doit permettre d'estimer en fonction du temps le volume d'eau soumis à la dissolution du fer (et d'autres nutriments et métaux), associé aux particules. Ceci pourrait permettre de lier la dissolution « opérationnelle » et la dissolution « effective ». Cette dernière perspective ne constitue plus un simple exercice de prospective puisqu'elle fait partie des objectifs du projet DUNE [Guieu et al., 2007] qui vient de débiter.

Pour finir, il est à noter que toutes ces perspectives illustrent parfaitement la nécessité d'une approche pluridisciplinaire pour répondre aux problèmes des sciences de la terre.

## VII. RÉFÉRENCES

- Adler, R.F.; Huffman, G.J.; Chang, A.; Ferraro, R.; Xie, P.P.; Janowiak, J.; Rudolf, B.; Schneider, U.; Curtis, S.; Bolvin, D.; Gruber, A.; Susskind, J.; Arkin, P. and Nelkin, E. (2003), The version-2 global precipitation climatology project (GPCP) monthly precipitation analysis (1979-present), *J. of Hydromet.* **4**(6), 1147-1167.
- Andreae, M.O. (1983), Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols, *Science* **220**(4602), 1148-1151.
- Andreae, M.; Charlson, R.; Bruynseels, F. and Storms, R.M.W. (1986), Internal mixture of sea salt, Silicates, and excess sulfate in marine aerosols, *Science* **232**(1), 1620-1623.
- Andreae, M. (1996), Raising dust in the greenhouse, *Nature* **380**(6573), 389—390.
- Archer, D.E. and Johnson, K. (2000), A Model of the iron cycle in the ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **14**(1), 269-279.
- Aumont, O.; Maier-Reimer, E.; Blain, S. and Monfray, P. (2003), An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations, *Global Biogeochem. Cycles* **17**(2).
- Aumont, O. and Bopp, L. (2006), Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochem. Cycles* **20**(2), GB2017.
- Avril, B. (2002), DOC dynamics in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED site), *Deep Sea Res., Part II* **49**(11), 2163-2182.
- de Baar, H.J.W.; de Jong, J.T.M.; Bakker, D.C.E.; Loscher, B.M.; Veth, C.; Bathmann, U. and Smetacek, V. (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature* **373**(6513), 412-415.
- de Baar, H. and de Jong, J. (2001), *Distributions, sources and sinks of iron in seawater*, John Wiley and Sons, pp. 123-253.
- de Baar, H.J.W.; Boyd, P.W.; Coale, K.H.; Landry, M.R.; Tsuda, A.; Assmy, P.; Bakker, D.C.E.; Bozec, Y.; Barber, R.T.; Brzezinski, M.A.; Buesseler, K.O.; Boye, M.; Croot, P.L.; Gervais, F.; Gorbunov, M.Y.; Harrison, P.J.; Hiscock, W.T.; Laan, P.; Lancelot, C.; Law, C.S.; Levasseur, M.; Marchetti, A.; Millero, F.J.; Nishioka, J.; Nojiri, Y.; van Oijen, T.; Riebesell, U.; Rijkenberg, M.J.A.; Saito, H.; Takeda, S.; Timmermans, K.R.; Veldhuis, M.J.W.; Waite, A.M. and Wong, C.S. (2005), Synthesis of iron fertilization experiments: From the iron age in the age of enlightenment, *J. Geophys. Res.* **110**(C9).
- Baker, A.R.; French, M. and Linge, K.L. (2006), Trends in aerosol nutrient solubility along a west-east transect of the Saharan dust plume, *Geophys. Res. Lett.* **33**(7), L07805.
- Baker, A.R. and Jickells, T.D. (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.* **33**(17), L17608.
- Baker, A.R.; Jickells, T.D.; Witt, M. and Linge, K.L. (2006), Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.* **98**(1), 43-58.

- Barbeau, K., E.L. Rue, K.W. Bruland and A. Butler (2001), Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands, *Nature*, **413**, 6854, 409-413.
- Barbeau, K.; Kujawinski, E. and Moffett, J. (2001), Remineralization and recycling of iron, thorium and organic carbon by heterotrophic marine protists in culture, *Aquat. Microb. Ecol.* **24**(1), 69-81.
- Batley, G. (2005), Foreword: The Case of Measuring Marine Iron (III) Complexes, *Environ. Chem.* **2**(2).
- van den Berg, C.M.G. (2005), Organic Iron Complexation Is Real, The Theory Is Used Incorrectly. Comment on on 'Measuring Marine Iron(III) Complexes by CLE-AdSV™', *Environ. Chem.* **2**(2), 88-89.
- Bergametti, G.; Gomes, L.; Coudegaussen, G.; Rognon, P. and Lecoustumer, M.N. (1989), African dust observed over Canary Islands - source-regions identification and transport pattern for some summer situations, *J. Geophys. Res.* **94**(D12), 14855-14864.
- Bergametti, G.; E. Remoudaki; R. Losno; E. Steiner and Chatenet, B. (1992), Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean, *J. Atmos. Chem.* **14**, 501-513.
- Betzer, P.; Carder, K.; Duce, R.; Merrill, J.; Tindale, N.; Uematsu, M.; Costello, D.; Young, R.; Feely, R.; Breland, J.; Bernstein, R. and Greco, A. (1988), Long-Range transport of giant mineral Aerosol particles, *Nature* **336**, 568-571.
- Blain, S.; Guieu, C.; Claustre, H.; Leblanc, K.; Moutin, T.; Queguiner, B.; Ras, J. and Sarthou, G. (2004), Availability of iron and major nutrients for phytoplankton in the northeast Atlantic Ocean, *Limnol. Oceanogr.* **49**(6), 2095-2104.
- Blain, S.; Queguiner, B.; Armand, L.; Belviso, S.; Bombled, B.; Bopp, L.; Bowie, A.; Brunet, C.; Brussaard, C.; Carlotti, F.; Christaki, U.; Corbiere, A.; Durand, I.; Ebersbach, F.; Fuda, J.; Garcia, N.; Gerringa, L.; Griffiths, B.; Guigue, C.; Guillermin, C.; Jacquet, S.; Jeandel, C.; Laan, P.; Lefevre, D.; Lo Monaco, C.; Malits, A.; Mosseri, J.; Obernosterer, I.; Park, Y.; Picheral, M.; Pondaven, P.; Remenyi, T.; Sandroni, V.; Sarthou, G.; Savoye, N.; Scouarnec, L.; Souhaut, M.; Thuiller, D.; Timmermans, K.; Trull, T.; Uitz, J.; van Beek, P.; Veldhuis, M.; Vincent, D.; Viollier, E.; Vong, L. and Wagener, T. (2007), Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature* **446**(7139), 1070-1074.
- Blain, S.; S. Bonnet and Guieu, C. (submitted), Dissolved iron distribution in the tropical and sub tropical South Eastern Pacific, *Biogeosciences*.
- Bonnet, S. and Guieu, C. (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.* **31**(3), L03303.
- Bonnet, S. (2005), Le fer atmosphérique en milieu océanique oligotrophe, PhD thesis, Université Paris VI.
- Bonnet, S.; Guieu, C.; Chiaverini, J.; Ras, J. and Stock, A. (2005), Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system, *Limnol. Oceanogr.* **50**, 1810-1819.
- Bonnet, S. and Guieu, C. (2006), Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, *J. Geophys. Res.* **111**(C9), C09010.
- Bonnet, S.; Guieu, C.; Bruyant, F.; Prášil, O.; Van Wambeke, F.; Raimbault, P.; Grob, C.; Moutin, T.; Gorbunov, M.; Zehr, J.; Masquelier, S.; Garczarek, L. and Claustre, H. (submitted), Nutrients limitation of primary productivity in the Southeast Pacific (BIOSPE cruise), *Biogeosciences Discuss.*
- Bopp, L.; Kohfeld, K.E.; Le Quere, C. and Aumont, O. (2003), Dust impact on marine biota and atmospheric CO<sub>2</sub> during glacial periods, *Paleoceanography* **18**(2).

- Bosc, E.; Bricaud, A. and Antoine, D. (2004), Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, *Global Biogeochem. Cycles* **18**(1), GB1005.
- Bowie, A.R.; Maldonado, M.T.; Frew, R.D.; Croot, P.L.; Achterberg, E.P.; Mantoura, R.F.C.; Worsfold, P.J.; Law, C.S. and Boyd, P.W. (2001), The fate of added iron during a mesoscale fertilisation experiment in the Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II* **48**(11-12), 2703-2743.
- Bowie, A.; D.J. Whitworth; E.P. Achterberg; R.F.C. Mantoura and Worsfold, P. (2002), Biogeochemistry of Fe and other trace elements (Al, Co, Ni) in the upper Atlantic Ocean, *Deep Sea Res., Part II* **49**, 605-636.
- Boyd, P. and Harrison, P.J. (1999), Phytoplankton dynamics in the NE subarctic Pacific, *Deep Sea Res., Part II* **46**(11-12), 2405-2432.
- Boyd, P.W.; Goldblatt, R.H. and Harrison, P.J. (1999), Mesozooplankton grazing manipulations during in vitro iron enrichment studies in the NE subarctic Pacific, *Deep Sea Res., Part II* **46**(11-12), 2645-2668.
- Boyd, P.W. et al. (2004), Episodic enhancement of phytoplankton stocks in New Zealand subantarctic waters: Contribution of atmospheric and oceanic iron supply, *Global Biogeochem. Cycles* **18**, doi: 10.1029/2002GB002020.
- Boyd, P.W. et al. (2005), FeCycle: Attempting an iron biogeochemical budget from a mesoscale SF6 tracer experiment in unperturbed low iron waters, *Global Biogeochem. Cycles* **19**, doi: 10.1029/2005GB002494.
- Boyd, P.W.; Jickells, T.; Law, C.S.; Blain, S.; Boyle, E.A.; Buesseler, K.O.; Coale, K.H.; Cullen, J.J.; de Baar, H.J.W.; Follows, M.; Harvey, M.; Lancelot, C.; Levasseur, M.; Owens, N.P.J.; Pollard, R.; Rivkin, R.B.; Sarmiento, J.; Schoemann, V.; Smetacek, V.; Takeda, S.; Tsuda, A.; Turner, S. and Watson, A.J. (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions, *Science* **315**(5812), 612-617.
- Boyer-Montegut, C.; Madec, G.; Fischer, A.; Lazar, A. and Iudicone, D. (2004), Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology, *J. Geophys. Res.* **109**.
- Boyle, E.; Bergquist, B.; Kayser, R. and Mahowald, N. (2005), Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(4), 933-952.
- Brown, M.T.; Landing, W.M. and Measures, C.I. (2005), Dissolved and particulate Fe in the western and central North Pacific: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6**, Q10001.
- Bruland, K.; Franks, R.; Knauer, G. and Martin, J. (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in seawater, *Anal. Chim. Acta* **105**(1), 233-245.
- Brzezinski, M.A. et al. (2002), A switch from Si(OH)<sub>4</sub> to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> depletion in the glacial Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.* **29**, doi:10.1029/2001GL014349.
- Brévière, E.; Metzl, N.; Poisson, A. and Tilbrook, B. (2006), Changes of the oceanic CO<sub>2</sub> sink in the Eastern Indian sector of the Southern Ocean, *Tellus B* **58**(5), 438-446.
- Buat-Menard, P. and Duce, R.A. (1986), Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions, *Nature* **321**(6069), 508.

- Buat-Menard, P.; Davies, J.; Remoudaki, E.; Miquel, J.C.; Bergametti, G.; Lambert, C.E.; Ezat, U.; Quétel, C.; La Rosa, J. and Fowler, S.W. (1989), Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters, *Nature* **340**(6229), 131-134.
- Buck, C.; Landing, W.; Resing, J. and Lebon, G. (2006), Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(4).
- Béthoux, J. and Prieur, L. (1983), Hydrologie et circulation en Méditerranée Nord-Occidentale, *Pétroles et Techniques* **299**, 25-35.
- Capone, D.; Zehr, J.; Paerl, H.; Bergman, B. and Carpenter, E. (1997), Trichodesmium, a Globally Significant Marine Cyanobacterium, *Science* **276**(5316), 1221-1229.
- Cassar, N.; Bender, M.L.; Barnett, B.A.; Fan, S.; Moxim, W.J.; Levy, I. and Tilbrook, B. (2007), The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition, *Science* **317**(5841), 1067-1070.
- Chase, Z.; Paytan, A.; Johnson, K.; Street, J. and Chen, Y. (2006), Input and cycling of iron in the Gulf of Aqaba, Red Sea, *Global Biogeochem. Cycles* **20**(3).
- de Chateaubourg, P. (1995), La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse quantitative de couches minces à l'aide d'échantillons massifs. Application au dosage des aérosols atmosphériques, PhD thesis, Université Paris VII.
- Chen, M., W.-X. Wang, and L. Guo (2004), Phase partitioning and solubility of iron in natural seawater controlled by dissolved organic matter, *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB4013, doi: 10.1029/2003GB002160.
- Chen, Y. and Siefert, R. (2004), Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.* **109**.
- Chen, Y.; Street, J. and Paytan, A. (2006), Comparison between pure-water- and seawater-soluble nutrient concentrations of aerosols from the Gulf of Aqaba, *Mar. Chem.* **101**(1-2), 141-152.
- Chester, R.; Murphy, K.; Lin, F.; Berry, A.; Bradshaw, G. and Corcoran, P. (1993), Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the dry deposition mode., *Mar. Chem.* **42**(2), 107-126.
- Chester, R.; Nimmo, M. and Corcoran, P.A. (1997), Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean, *Mar. Chem.* **58**(3-4), 293-312.
- Chiapello, I.; Bergametti, G.; Gomes, L.; Chatenet, B.; Dulac, F.; Pimenta, J. and Soares, E. (1995), An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic, *Geophys. Res. Lett.* **22**(23), 3191-3194.
- Chiapello, I. and Moulin, C. (2002), TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979-1997), *Geophys. Res. Lett.* **29**(8), 1176.
- Chuang, P.; Duvall, R.; Shafer, M. and Schauer, J. (2005), The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow, *Geophys. Res. Lett.* **32**(7).
- Claquin, T.; Schulz, M. and Balkanski, Y. (1999), Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *J. Geophys. Res.* **104**(D18), 22243-22256.
- Claustre, H.; A. Sciandra and Vault, D. (submitted), Introduction to the special section: bio-optical and biogeochemical conditions in the South East Pacific in late 2004: the Biosope Cruise, *Biogeosciences*.

- Claustre, H. and Maritorena, S. (2003), OCEAN SCIENCE: The Many Shades of Ocean Blue, *Science* **302**(5650), 1514-1515.
- Croot, P.L. and Johansson, M. (2000), Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC), *Electroanalysis* **12**(8), 565-576.
- Croot, P.L.; Bowie, A.R.; Frew, R.D.; Maldonado, M.T.; Hall, J.A.; Safi, K.A.; La Roche, J.; Boyd, P.W. and Law, C.S. (2001), Retention of dissolved iron and Fe-II in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom, *Geophys. Res. Lett.* **28**(18), 3425-3428.
- Croot, P. L. (2003), Seasonal cycle of copper speciation in Gullmar Fjord, Sweden, *Limnol. Ocean.*, **48**, 2, 764-776.
- Croot, P.L.; Streu, P. and Baker, A.R. (2004), Short residence time for iron in surface seawater impacted by atmospheric dry deposition from Saharan dust events, *Geophys. Res. Lett.* **31**(23), L23S08.
- Croot, P.L.; Frew, R.D.; Sander, S.; Hunter, K.A.; Ellwood, M.J.; Pickmere, S.E.; Abraham, E.R.; Law, C.S.; Smith, M.J. and Boyd, P.W. (2007), Physical mixing effects on iron biogeochemical cycling: FeCycle experiment, *J. Geophys. Res.* **112**(C6), C06015.
- Dell'Aquila, A.; Ruti, P.M.; Calmanti, S. and Lucarini, V. (2007), Southern Hemisphere midlatitude atmospheric variability of the NCEP-NCAR and ECMWF reanalyses, *J. Geophys. Res.* **112**(D8), D08106.
- Desboeufs, K.V.; Losno, R.; Vimeux, F. and Cholbi, S. (1999), The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.* **104**(D17), 21287-21299.
- Desboeufs, K.V.; Losno, R. and Colin, J.L. (2003), Relationship between droplet pH and aerosol dissolution kinetics: Effect of incorporated aerosol particles on droplet pH during cloud processing, *J. Atmos. Chem* **46**(2), 159-172.
- Desboeufs, K.V.; Sofikitis, A.; Losno, R.; Colin, J.L. and Ausset, P. (2005), Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere* **58**(2), 195-203.
- Dick, A. (1991), Concentrations and sources of metals in the Antarctic peninsula aerosol, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1827-1836.
- Dierssen, H.; Balzer, W. and Landing, W. (2001), Simplified synthesis of an 8-hydroxyquinoline chelating resin and a study of trace metal profiles from Jellyfish Lake, Palau, *Mar. Chem.* **73**(3-4), 173-192.
- Draxler, R. and Rolph, G. (2003), HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), Technical report, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Duce, R.A.; Arimoto, R.; Ray, B.J.; Unni, C.K. and Harder, P.J. (1983), Atmospheric trace-elements at Enewetak-Atoll .1. Concentrations, sources, and temporal variability, *J. Geophys. Res.* **88**(NC9), 5321-5342.
- Duce, R. (1989), *SEAREX: The Sea-Air Exchange Program*, in *Chemical Oceanography*, vol. 10, Academic Press, chapter 52, pp. 1-14.
- Duce, R.; Liss, P.; Merrill, J.; Atlas, E.; Buat-Menard, P.; Hicks, B.; Miller, J.; Prospero, J.; Arimoto, R.; Church, T.; Ellis, W.; Galloway, J.; Hansen, L.; Jickells, T.; Knap, A.; Reinhardt, K.; Schneider, B.; Soudine, A.; Tokos, J.; Tsunogai, S.; Wollast, R. and Zhou, M. (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **5**(3), 193-259.



- Duce, R. and Tindale, N. (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.* **36**(8), 1715-1726.
- Dulac, F.; Buat-Ménard, P.; Ezat, U.; Melki, S. and Bergametti, G. (1989), Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data, *Tellus* **41B**, 362-378.
- Dulac, F.; Losno, R.; Bergametti, G.; Triquet, S.; Wagener, T.; Guieu, C. and Lebouvier, M. (2006), Is Kerguelens desert a significant source of dissolved iron to the downwind surface ocean?, *Eos trans. AGU* **87**(36) Ocean Sci. Meet. Suppl., Abstract OS35M-21.
- Elrod, V.; Berelson, W.; Coale, K. and Johnson, K. (2004), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L12307.
- Engelstaedter, S.; Tegen, I. and Washington, R. (2006), North African dust emissions and transport, *Earth Science Reviews*.
- Erickson, D. et al. (2003), Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region, *Geophys. Res. Lett.* **30**, doi:10.1029/2003GL017241..
- Ezat, U. and Dulac, F. (1995), Size distribution of mineral aerosols at amsterdam Island and dry deposition rates in the southern indian ocean, *C.R. Acad. Sci.* **320**(II a), 9-14.
- Falkowski, P. (1997), Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO<sub>2</sub> in the ocean, *Nature* **387**(6630), 272-275.
- Falkowski, P.; Barber, R. and Smetacek, V. (1998), Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production, *Science* **281**(5374), 200-206.
- Fan, S.; Horowitz, L.; Levy II, H. and Moxim, W. (2004), Impact of air pollution on wet deposition of mineral dust aerosols, *Geophys. Res. Lett.* **31**, doi:10.1029/2003GL018501.
- Fan, S.M.; Moxim, W.J. and Levy, H. (2006), Aeolian input of bioavailable iron to the ocean, *Geophys. Res. Lett.* **33**(7), L07602.
- Fischer, A., J. Kroon, T. Verburg, T. Teunissen, T. and H. Wolterbeek (in press), On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume experiments on iron marine chemistry: 55Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics, *Mar. Chem., In Press, Corrected Proof*.
- Fung, I. et al. (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 282-295.
- Gabric, C.R.A.G.; McTainsh, G. and Braddock, R. (2002), Coupling between cycles of phytoplankton biomass and aerosol optical depth as derived from SeaWiFS time series in the Subantarctic Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.* **29**, doi:10.1029/2001GL013545.
- Gaiero, D.M.; Probst, J.L.; Depetris, P.J.; Bidart, S.M. and Leleyter, L. (2003), Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(19), 3603-3623.
- Gasso, S. and Stein, A.F. (2007), Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic ocean?, *Geophys. Res. Lett.* **34**(1), L01801.
- Gaudichet, A.; Petit, J.; Lefevre, R. and Lorius, C. (1986), An investigation by analytical transmission electron microscopy of individual insoluble microparticle from antarctic (Dome C) ice core samples, *Tellus B* **38**, 250-261.
- Ginoux, P. and Torres, O. (2003), Empirical TOMS index for dust aerosol: Applications to model validation and source characterization, *J. Geophys. Res.* **108**(D17), 4534.

- Ginoux, P.; Prospero, J.M.; Torres, O. and Chin, M. (2004), Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation, *Environmental Modelling and Software* **19**(2), 113-128.
- Gledhill, M. and van den Berg, C.M.G. (1994), Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Mar. Chem.* **47**(1), 41-54.
- Guerzoni, S.; Chester, R.; Dulac, F.; Herut, B.; Loye-Pilot, M.; Measures, C.; Migon, C.; Molinaroli, E.; Moulin, C.; Rossini, P.; Saydam, C.; Soudine, A. and Ziveri, P. (1999), The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, *Progress In Oceanography* **44**(1-3), 147-190.
- Guieu, C. and Thomas, A. (1996), Saharan aerosol : from the soil to the Ocean, In : the impact of desert dust across the Mediterranean, S. Guerzoni and R. Chester (eds.), Kluwer Academic Publishers, 207-216.
- Guieu, C.; Chester, R.; Nimmo, M.; Martin, J.M.; Guerzoni, S.; Nicolas, E.; Mateu, J. and Keyse, S. (1997), Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean, *Deep Sea Res., Part II* **44**(3-4), 655-674.
- Guieu, C.; Loye-Pilot, M.D.; Ridame, C. and Thomas, C. (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.* **107**(D15), 4258.
- Guieu, C.; Bozec, Y.; Blain, S.; Ridame, C.; Sarthou, G. and Leblond, N. (2002), Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.* **29**(19), 17-1.
- Guieu, C.; Bonnet, S.; Wagener, T. and Loye-Pilot, M.D. (2005), Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?, *Geophys. Res. Lett.* **32**(19), L19608.
- Guieu, C.; Pulido-Villena, E.; Dulac, F.; Ridame, C.; Pondaven, P.; Bergametti, G.; Desboeufs K. and Losno, R. (2007), DUNE : a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem SOLAS - France.
- Halstead, M.J.R.; Cunninghame, R.G. and Hunter, K.A. (2000), Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand, *Atmos. Environ.* **34**(4), 665-676.
- Hand, J.L.; Mahowald, N.M.; Chen, Y.; Siefert, R.L.; Luo, C.; Subramaniam, A. and Fung, I. (2004), Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.* **109**(D17), D17205.
- Herman, J.R.; Bhartia, P.K.; Torres, O.; Hsu, C.; Seftor, C. and Celarier, E. (1997), Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, *J. Geophys. Res.* **102**(D14), 16911-16922.
- Hesse, P.P. (1994), The record of continental dust from Australia in Tasman Sea sediments, *Quaternary Science Reviews* **13**(3), 257-272.
- Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2006), Biogeochemical speciation of Fe in ocean water, *Mar. Chem.* **102**(3-4), 181-197.
- Hsu, S.; Lin, F. and Jeng, W. (2005), Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites, *Atmos. Environ.* **39**(22), 3989-4001.
- Hunter, K. (2005), Comment on 'Measuring Marine Iron (iii) Complexes by CLE-AdSV', *Environ. Chem.* **2**(2), 85-87.

- Hunter, K.A. and Boyd, P.W. (2007), Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron, *Environ. Chem.* **4**(4), 221-232.
- Husar, R.; Prospero, J. and Stowe, L. (1997), Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product, *J. Geophys. Res.* **102**(D14), 16889-16910.
- Hutchins, D. and Bruland, K. (1998), Iron-limited diatom growth and Si: N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature* **393**(6685), 561-564.
- Hutchins, D.; Hare, C.; Weaver, R.; Zhang, Y.; Firme, G.; DiTullio, G.; Alm, M.; Riseman, S.; Maucher, J. and Geesey, M. (2002), Phytoplankton Iron Limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling, *Limnol. Oceanogr.* **47**(4), 997-1011.
- IPCC (2001), *Climate Change 2001, The Scientific Basis*, Cambridge University press, Cambridge., chapter Chapter 5: Aerosols, their direct and indirect effects.
- IPCC (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., chapter Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing.
- Jickells, T.D. (1999), The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis, *Mar. Chem.* **68**(1-2), 5-14.
- Jickells, T.D. and Spokes, L. (2001), *Atmospheric iron inputs to the ocean*, John Wiley, Hoboken, pp. 85-121.
- Jickells, T.D.; An, Z.S.; Andersen, K.K.; Baker, A.R.; Bergametti, G.; Brooks, N.; Cao, J.J.; Boyd, P.W.; Duce, R.A.; Hunter, K.A.; Kawahata, H.; Kubilay, N.; laRoche, J.; Liss, P.S.; Mahowald, N.; Prospero, J.M.; Ridgwell, A.J.; Tegen, I. and Torres, R. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science* **308**(5718), 67-71.
- Johansen, A.; Siefert, R. and Hoffmann, M. (2000), Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.* **105**, 15277-15312.
- Johansen, A.M. and Key, J.M. (2006), Photoreductive dissolution of ferrihydrite by methanesulfinic acid: Evidence of a direct link between dimethylsulfide and iron-bioavailability, *Geophys. Res. Lett.* **33**(14), L14818.
- Johnson, K.; Elrod, V.; Fitzwater, S.; Plant, J.; Chavez, F.; Tanner, S.; Gordon, R.; Westphal, D.; Perry, K. and Wu, J. (2003), Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron, and the ecosystem response, *Global Biogeochem. Cycles* **17**(2), 1063.
- Johnson, K.; Boyle, E.; Bruland, K.; Coale, K.; Measures, C.; Moffet, J.; Aguilar-islas, A.; Barbeau, K.; Bergquist, B.; Bowie, A.; Buck, K. and al (2007), Developing Standards for dissolved Iron in Seawater, *EOS transactions* **88**, 131 132.
- Journet, E.; Desboeuf, K.; Colin, J. and Caquineau, S. (Submitted), Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*.
- Joussame, S. (1990), Three-dimensional simulations of the atmospheric cycle of desert dust particles using a general circulation model, *J. Geophys. Res.* **95**(D2), 1909-1941.
- Kawahata, H. (2002), Shifts in oceanic and atmospheric boundaries in the Tasman Sea (Southwest Pacific) during the Late Pleistocene: evidence from organic carbon and lithogenic fluxes, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **184**(3-4), 225-249.

- Kistler, R.; Kalnay, E.; Collins, W.; Saha, S.; White, G.; Woollen, J.; Chelliah, M.; Ebisuzaki, W.; Kanimitsu, M.; Kousky, V.; van den Dool, H.; Jenne, R. and Fiorino, M. (2001), The NCEP-NCAR 50-year reanalysis: Monthly means CD-ROM and documentation, *Bulletin of the American Meteorological Society* **82**(2), 247-267.
- Knap et al., ed. (1996), *Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) Core Measurements. JGOFS Report Nr. 19.*
- Knight, A.W.; McTainsh, G.H. and Simpson, R.W. (1995), Sediment loads in an Australian dust storm - Implications for present and past dust processes, *Catena* **24**(3), 195-213.
- Krachler, R.; Jirsa, F. and Ayromlou, S. (2005), Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean, *Biogeosciences* **2**(4), 311-315.
- Kraemer, S. (2004), Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores, *Aquat. Sci.* **66**(1), 3-18.
- Krishnamurti, T.N.; Jha, B.; Prospero, J.; Jayaraman, A. and Ramanathan, V. (1998), Aerosol and pollutant transport and their impact on radiative forcing over the tropical Indian Ocean during the January-February 1996 pre-INDOEX cruise, *Tellus B* **50**(5), 521-542.
- Kustka, A.; Carpenter, E. and Sañudo-Wilhelmy, S. (2002), Iron and marine nitrogen fixation: progress and future directions, *Research in Microbiology* **153**(5), 255-262.
- Lafon, S.; Rajot, J.; Alfaro, S.C. and Gaudichet, A. (2004), Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atmos. Environ.* **38**(8), 1211-1218.
- Lannuzel, D.; Schoemann, V.; de Jong, J.; Chou, L.; Delille, B.; Becquevort, S. and Tison, J. (2008), Iron study during a time series in the western Weddell pack ice, *Mar. Chem.*, **108**, 85-95 .
- Latimer, J.C. and Filippelli, G.M. (2001), Terrigenous input and paleoproductivity in the Southern Ocean, *Paleoceanography* **16**(6), 627-643.
- Law, C.; Abraham, E.; Watson, A. and Liddicoat, M. (2003), Vertical eddy diffusion and nutrient supply to the surface mixed layer of the Antarctic Circumpolar Current, *J. Geophys. Res.* **108**, doi: 10.1029/2002JC001604.
- Lemee, R.; Rochelle-Newall, E.; Van Wambeke, F.; Pizay, M.D.; Rinaldi, P. and Gattuso, J.P. (2002), Seasonal variation of bacterial production, respiration and growth efficiency in the open NW Mediterranean Sea, *Aquat. Microb. Ecol.* **29**(3), 227-237.
- Liss, P. and Duce, R. (1997), *The sea surface and global change*, Cambridge University Press.
- Liu, X.W. and Millero, F.J. (2002), The solubility of iron in seawater, *Mar. Chem.* **77**(1), 43-54.
- Losno, R.; Bergametti, G. and Mouvier, G. (1987), Determination of optimal conditions for atmospheric aerosol analysis by x-ray fluorescence., *Environ. Technol. Lett.* **8**(2), 77-86.
- Loye-Pilot, M. and Martin, J. (1996), *The impact of desert dust across the Mediterranean*, Kluwer, chapter Saharan dust input to the Western Mediterranean: An eleven years record in Corsica, pp. 191-199.
- Luo, C.; Mahowald, N.; Bond, T.; Chuang, P.; Artaxo, P.; Siefert, R.; Chen, Y. and Schauer, G. (in press.), Combustion iron distribution and deposition, *Global Biogeochem. Cycles*.
- Luo, C.; Mahowald, N.M. and del Corral, J. (2003), Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution, *J. Geophys. Res.* **108**(D15).

- Luo, C.; Mahowald, N.M.; Meskhidze, N.; Chen, Y.; Siefert, R.L.; Baker, A.R. and Johansen, A.M. (2005), Estimation of iron solubility from observations and a global aerosol model, *J. Geophys. Res.* **110**(D23), D23307.
- Mackie, D.; Boyd, P.; Hunter, K. and McTainsh, G. (2005), Simulating the cloud processing of iron in Australian dust: pH and dust concentration, *Geophys. Res. Lett.* **32**(6).
- Mackie, D.; Peat, J.; McTainsh, G.; Boyd, P. and Hunter, K. (2006), Soil abrasion and eolian dust production: Implications for iron partitioning and solubility, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(12).
- Mackie, D.; Boyd, P.; McTainsh, G.; Tindale, N.; Westberry, T. and Hunter, K. (sub.), Biogeochemistry of Australian dust - from aeolian uplift to marine uptake, *Geophys. Geochem. Geosyst.*.
- Mahowald, N.; Kohfeld, K.; Hansson, M.; Balkanski, Y.; Harrison, S.P.; Prentice, I.C.; Schulz, M. and Rodhe, H. (1999), Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments, *J. Geophys. Res.* **104**(D13), 15895-15916.
- Mahowald, N.; Luo, C.; del Corral, J. and Zender, C.S. (2003), Interannual variability in atmospheric mineral aerosols from a 22-year model simulation and observational data, *J. Geophys. Res.* **108**(D12), 4352.
- Mahowald, N.M. and Luo, C. (2003), A less dusty future?, *Geophys. Res. Lett.* **30**(17), 1903.
- Mahowald, N.M.; Rasch, P.J.; Eaton, B.E.; Whittlestone, S. and Prinn, R.G. (1997), Transport of (222)radon to the remote troposphere using the model of atmospheric transport and chemistry and assimilated winds from ECMWF and the National Center for Environmental Prediction NCAR, *J. Geophys. Res.* **102**(D23), 28139-28151.
- Mahowald, N.M.; Zender, C.S.; Luo, C.; Savoie, D.; Torres, O. and del Corral, J. (2002), Understanding the 30-year Barbados desert dust record, *J. Geophys. Res.* **107**(D21), 4561.
- Mahowald, A.R.; Bergametti, G.; Brooks, N.; Duce, R.; Jickells, T.D.; Kubilay, N.; Prospero, J. and Tegen, I. (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **19**, GB4025.
- Maring, H.; Savoie, D.L.; Izaguirre, M.A.; Custals, L. and Reid, J.S. (2003), Mineral dust aerosol size distribution change during atmospheric transport, *J. Geophys. Res.* **108**(D19).
- Martin, J. (1990), Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> Change: The Iron Hypothesis, *Paleoceanography* **5**, 1-13.
- Martin, J.; Coale, K.; Johnson, K.; Fitzwater, S.; Gordon, R.; Tanner, S.; Hunter, C.; Elrod, V.; Nowicki, J. and Coley, T. (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature* **371**(6493), 123-129.
- Martin, J. and Fitzwater, S. (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature* **331**, 341-343.
- Marty, J. and Chiaverini, J. (sub), Abrupt warming and salting of deep Mediterranean Sea in 2006, *Geophys. Res. Lett.*.
- Marty, J.C. and Chiaverini, J. (2002), Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea, *Deep Sea Res., Part II* **49**(11), 2017-2030.
- Marty, J.C.; Chiaverini, J.; Pizay, M.D. and Avril, B. (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999), *Deep Sea Res., Part II* **49**(11), 1965-1985.

- McGowan, H.; Kamber, B.; McTainsh, G. and Marx, S. (2005), High resolution provenancing of long travelled dust deposited on the Southern Alps, New Zealand, *Geomorphology* **69**(1-4), 208-221.
- McTainsh, G.H. and Lynch, A.W. (1996), Quantitative estimates of the effect of climate change on dust storm activity in Australia during the Last Glacial Maximum, *Geomorphology* **17**(1-3), 263-271.
- McTainsh, G.; Lynch, A. and Tews, E. (1998), Climatic controls upon dust storm occurrence in eastern Australia, *Journal of Arid Environments* **39**(3), 457-466.
- Measures, C.I. and Vink, S. (2000), On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **14**(1), 317-327.
- Mendez J.; Guieu, C. and J., A. (in rev.), Atmospheric input of Manganese and Iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts, *Mar. Chem.*
- Merrill, J. (1989), *Atmospheric Long- Range Transport to the pacific Ocean*, Academic press, pp. 15-49.
- Meskhidze, N.; Chameides, W.; Nenes, A. and Chen, G. (2003), Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions affect ocean productivity, *Geophys. Res. Lett* **30**(21), 2085.
- Meskhidze, N.; Chameides, W.L. and Nenes, A. (2005), Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization?, *J. Geophys. Res.* **110**(D3), D03301.
- Meskhidze, N.; Nenes, A.; Chameides, W.L.; Luo, C. and Mahowald, N. (2007), Atlantic Southern Ocean productivity: Fertilization from above or below?, *Global Biogeochem. Cycles* **21**(2), GB2006.
- METMAR (1998), , *METMAR: Révue trimestrielle de Météorologie Marine* **178**.
- Migon, C. and Sandroni, V. (1999), Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean, *Limnol. Oceanogr.* **44**(4), 1160-1165.
- Migon, C.; Gentili, B. and Journal, B. (2000), Statistical analysis of the concentrations of twelve metals in the Ligurian atmospheric aerosol, *Oceanologica Acta* **23**(1), 37-45.
- Migon, C.; Sandroni, V. and Bethoux, J.P. (2001), Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest mediterranean under oligotrophic conditions, *Marine Environmental Research* **52**(5), 413-426.
- Migon, C.; Sandroni, V.; Marty, J.C.; Gasser, B. and Miquel, J.C. (2002), Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces, *Deep Sea Res., Part II* **49**(11), 2125-2141.
- Miller, J.; Moody, J.; Harris, J. and Gaudry, A. (1993), A 10-year trajectory flow climatology for Amsterdam Island, 1980-1989, *Atmos. Environ.* **27**, 1909-1916.
- Mills, M.M.; Ridame, C.; Davey, M.; La Roche, J. and Geider, R.J. (2004), Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic, *Nature* **429**(6989), 292-294.
- Mongin, M.; Nelson, D.M.; Pondaven, P. and Treguer, P. (2006), Simulation of upper-ocean biogeochemistry with a flexible-composition phytoplankton model: C, N and Si cycling and Fe limitation in the Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II* **53**(5-7), 601-619.
- Moore, J.K.; Doney, S.C.; Glover, D.M. and Fung, I.Y. (2002), Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean, *Deep Sea Res., Part II* **49**(1-3), 463-507.
- Moore, J.K.; Doney, S.C. and Lindsay, K. (2004), Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochem. Cycles* **18**(4), GB4028.

- Morel, A. and André, J. (1991), Pigment distribution and primary production in the western Mediterranean as derived and modeled from coastal zone color scanner observations, *J. Geophys. Res.* **96**(C7), 12685-12698.
- Morel, A.; H. Claustre; D. Antoine and Gentili, B. (2007), Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters, *Biogeosciences Discuss.* **4**, 2147-2178.
- Moulin, C. (1997), Transport atmosphérique des poussières africaines sur la Méditerranée et l'Atlantique: climatologie satellitaire à partir des images METEOSAT VIS (1983-1994) et relations avec le climat, PhD thesis, Université Paris VI.
- Moulin, C.; Lambert, C.E.; Dulac, F. and Dayan, U. (1997), Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation, *Nature* **387**(6634), 691-694.
- Moulin, C. and Chiapello, I. (2006), Impact of human-induced desertification on the intensification of Sahel dust emission and export over the last decades, *Geophys. Res. Lett.* **33**.
- Obata, H.; Karatani, H. and Nakayama, E. (1993), Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection, *Analytical Chemistry* **65**(11), 1524-1528.
- Obernosterer, I.; Catala, P.; Reinthaler, T.; Herndl, G.J. and Lebaron, P. (2005), Enhanced heterotrophic activity in the surface microlayer of the Mediterranean Sea, *Aquat. Microb. Ecol.* **39**(3), 293-302.
- Parekh, P.; Follows, M. and Boyle, E. (2004), Modeling the global ocean iron cycle, *Global Biogeochem. Cycles* **18**(1).
- Parekh, P.; Follows, M.J.; Dutkiewicz, S. and Ito, T. (2006), Physical and biological regulation of the soft tissue carbon pump, *Paleoceanography* **21**(3).
- Piketh, S.; Annegam, H. and Tyson, P. (1999), Lower tropospheric aerosol loadings over South Africa: The relative contribution of aeolian dust, industrial emissions, and biomass burning, *J. Geophys. Res.* **104**, 1597-1607.
- Prospero, J.; Uematsu, M. and Savoie, D. (1989), *Mineral Aerosol transport to the pacific ocean*, Academic press, pp. 188-216.
- Prospero, J.M.; Ginoux, P.; Torres, O.; Nicholson, S.E. and Gill, T.E. (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.* **40**(1), 1002.
- Pulido-Villena, E.; Wagener, T. and Guieu, C. (accepted), Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean, *Global Biogeochem. Cycles*.
- Raimbault, P. and Garcia, N. (2007), Carbon and nitrogen uptake in the South Pacific Ocean: evidence for efficient dinitrogen fixation and regenerated production leading to large accumulation of dissolved organic matter in nitrogen-depleted waters, *Biogeosciences Discussions* **4**(5), 3531-3579.
- Ras, J.; H. Claustre and Uitz, J. (submitted), Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data, *Biogeosciences Discuss.*.
- Reid, R.; Live, D.; Faulkner, D. and Butler, A. (1993), A siderophore from a marine bacterium with an exceptional ferric ion affinity constant, *Nature* **336**, 455-458.
- Ridame, C. and Guieu, C. (2002), Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea, *Limnol. Oceanogr.* **47**(3), 856-869.

- Ridgwell, A.J. and Watson, A.J. (2002), Feedback between aeolian dust, climate, and atmospheric CO<sub>2</sub> in glacial time, *Paleoceanography* **17**(4), 1059.
- Ross, O. N. (2006), Particles in motion: How turbulence affects plankton sedimentation from an oceanic mixed layer, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L10609, doi:10.1029/2006GL026352.
- Rue, E.L. and Bruland, K.W. (1995), Complexation of iron(III) by natural organic-ligands in the central north Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method, *Mar. Chem.* **50**(1-4), 117-138.
- Ruzic, I. (1982), Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation, *Anal. Chim. Acta.* **140**, 99-113.
- Sanudo-Wilhelmy, S.A.; Olsen, K.A.; Scelfo, J.M.; Foster, T.D. and Flegal, A.R. (2002), Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea, *Mar. Chem.* **77**(2-3), 157-170.
- Sarthou, G. and Jeandel, C. (2001), Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea, *Mar. Chem.* **74**(2-3), 115-129.
- Sarthou, G.; Baker, A.R.; Blain, S.; Achterberg, E.P.; Boye, M.; Bowie, A.R.; Croot, P.; Laan, P.; de Baar, H.J.W.; Jickells, T.D. and Worsfold, P.J. (2003), Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean, *Deep Sea Res., Part I* **50**(10-11), 1339-1352.
- Sarthou, G.; Baker, A.R.; Kramer, J.; Laan, P.; Laes, A.; Ussher, S.; Achterberg, E.P.; de Baar, H.J.; Timmermans, K.R. and Blain, S. (2007), Influence of atmospheric inputs on the iron distribution in the subtropical North-East Atlantic Ocean, *Mar. Chem.* In Press.
- Sedwick, P.N.; DiTullio, G.R.; Hutchins, D.A.; Boyd, P.W.; Griffiths, F.B.; Crossley, A.C.; Trull, T.W. and Queguiner, B. (1999), Limitation of algal growth by iron deficiency in the Australian Subantarctic region, *Geophys. Res. Lett.* **26**(18), 2865-2868.
- Sedwick, P.N.; Church, T.M.; Bowie, A.R.; Marsay, C.M.; Ussher, S.J.; Achilles, K.M.; Lethaby, P.J.; Johnson, R.J.; Sarin, M.M. and McGillicuddy, D.J. (2005), Iron in the Sargasso Sea (Bermuda Atlantic Time-series Study region) during summer: Eolian imprint, spatiotemporal variability, and ecological implications, *Global Biogeochem. Cycles* **19**(4), GB4006.
- Sedwick, P.; Sholkovitz, E. and T.M., Church (2007), Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractionnal solubility of aerosol iron: Evidence from the sargasso Sea, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **Q10Q06**.
- Siefert, R.; Pehkonen, S.; Erel, Y. and Hoffmann, M. (1994), Iron photochemistry of aqueous suspensions of ambient aerosol with added organic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(15), 3271-3279.
- Siefert, R.; Johansen, A. and Hoffmann, M. (1999), Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe (II) and other trace metals (Paper 1998JD10067), *J. Geophys. Res.* **104**, 3511-3526.
- Slinn, S.A. and Slinn, W. (1980), Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.* **14**, 1013-1016.
- Spokes, L.; Jickells, T. and Lim, B. (1994), Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(15), 3281-3287.
- Spokes, L. and Jickells, T. (1995), Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquatic Geochemistry* **1**(4), 355-374.



- Stumm, W. and Sulzberger, B. (1992), The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**(8), 3233-3257.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1996), *Aquatic chemistry*, Wiley New York.
- Sunda, W. (2001), *Bioavailability and Bioaccumulation of Iron in the Sea*, Wiley.
- Tanaka, T. and Rassoulzadegan, F. (2004), Vertical and seasonal variations of bacterial abundance and production in the mesopelagic layer of the NW Mediterranean Sea: bottom-up and top-down controls, *Deep Sea Res.* **51**, 531-544.
- Tanaka, T.Y. and Chiba, M. (2006), A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget, *Global and Planetary Change* **52**(1-4), 88-104.
- Tegen, I. and Fung, I. (1995), Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification, *J. Geophys. Res.* **100**(D9), 18707-18726.
- Tegen, I.; Harrison, S.P.; Kohfeld, K.; Prentice, I.C.; Coe, M. and Heimann, M. (2002), Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study, *J. Geophys. Res.* **107**(D21).
- Tegen, I.; Werner, M.; Harrison, S. and Kohfeld, K. (2004), Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission, *Geophys. Res. Lett.* **31**(5).
- Textor, C.; Schulz, M.; Guibert, S.; Kinne, S.; Balkanski, Y.; Bauer, S.; Bernsten, T.; Berglen, T.; Boucher, O. and Chin, M. (2006), Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1777-1813.
- Town, R.M. and van Leeuwen, H.P. (2005), Measuring Marine Iron(III) Complexes by CLE-AdSV, *Environ. Chem.* **2**(2), 80-84.
- Town, R.M. and van Leeuwen, H.P. (2005), Reply to Comments on "Measuring Marine Iron(III) Complexes by CLE-AdSV", *Environ. Chem.* **2**(2), 90-93.
- Uitz, J.; Claustre, H.; Morel, A. and Hooker, S.B. (2006), Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll, *J. Geophys. Res.* **111**(C8), C08005.
- Van den Berg, C. (1982), Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO<sub>2</sub>. I. Theory, *Mar. Chem.* **11**, 323-342.
- Van den Berg, C. (1995), Evidence for organic complexation of iron in seawater, *Mar. Chem.* **50**(1-4), 139-157.
- Van den Berg, C.M.G. (2006), Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene, *Analytical Chemistry* **78**(1), 156-163.
- VanBeusekom, J.E.E.; VanBennekom, A.J.; Treguer, P. and Morvan, J. (1997), Aluminium and silicic acid in water and sediments of the Enderby and Crozet Basins, *Deep Sea Res., Part II* **44**(5), 987-1003.
- Visser, F.; Gerringa, L.; Van der gaast, S.; De baar, H. and Timmermans, K. (2003), The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two Antarctic diatom species, *Journal of Phycology* **39**(6), 1085-1094.
- Vong, L.; Laes, A. and Blain, S. (2007), Determination of iron-porphyrin-like complexes at nanomolar levels in seawater, *Anal. Chim. Acta.* **588**(2), 237-244.

- Wagener, T.; Guieu, C.; Losno, R.; Bonnet, S. and Mahowald, N. (accepted), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere Ocean: biogeochemical implications, *Global. Biogeochem. Cycles*.
- Wagener, T.; Pulido-Villena, E. and Guieu, C. (Soumis), Atmospheric iron dissolution in seawater: Results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*
- Waite, T. (2001), *Thermodynamics of the iron system in seawater*, pp. 291-342.
- Watson, A. (2001), *Iron Limitations in the Oceans*, John Wiley and Sons, LTD, chapter 2, pp. 9-40.
- Watson, A.; Bakker, D.; Ridgwell, A.; Boyd, P. and Law, C. (2000), Effect of iron supply on Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature* **407**, 730-733.
- Wedepohl, K. (1995), The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59(7)**, 1217-1232.
- Wells, M. (2003), *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, Academic Press, chapter Marine colloids and trace metals, pp. 367-404.
- Witt, M.; Baker, A. and Jickels, T. (2006), Atmospheric trace metals over the Atlantic and South Indian Oceans: Investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols, *Atmos. Environ.* **40(28)**, 5435-5441.
- Witter, A.E.; Hutchins, D.A.; Butler, A. and Luther, G.W. (2000), Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater, *Mar. Chem.* **69(1-2)**, 1-17.
- Wu, J.; Rember, R. and Cahill, C. (2007), Dissolution of aerosol iron in the surface waters of the North Pacific and North Atlantic oceans as determined by a semicontinuous flow-through reactor method, *Global Biogeochem. Cycles* **21**.
- Wu, J.F. and Luther, G.W. (1995), Complexation of Fe(III) by natural organic-ligands in the Northwest Atlantic-Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach, *Mar. Chem.* **50(1-4)**, 159-177.
- Yoshida, T.; Hayashi, K. and Ohmoto, H. (2002), Dissolution of iron hydroxides by marine bacterial siderophore, *Chemical Geology* **184(1-2)**, 1-9.
- Zender, C. (2007), Particle Size Distributions: Theory and application to aerosols, Clouds, and Soils, <http://dust.ess.uci.edu/facts/>, <http://dust.ess.uci.edu/facts/>.
- Zender, C.S.; Bian, H.S. and Newman, D. (2003), Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology, *J. Geophys. Res.* **108(D14)**, 4416.
- Zhu, X.R.; Prospero, J.M. and Millero, F.J. (1997), Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados, *J. Geophys. Res.* **102(D17)**, 21297-21305.
- Zhuang, G.; Duce, R. and Kester, D. (1990), The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean, *J. Geophys. Res.* **95(C9)**, 16207-16216.
- Zhuang, G.; Yi, Z.; Duce, R.A. and Brown, P.R. (1992), Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(n) in remote marine aerosols, *Nature* **355(6360)**, 537-539.
- Zhuang, G. and Duce, R. (1993), The adsorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean, *Deep Sea Res.* **40(7)**, 1413-1429.



<b>ANNEXES</b>
----------------



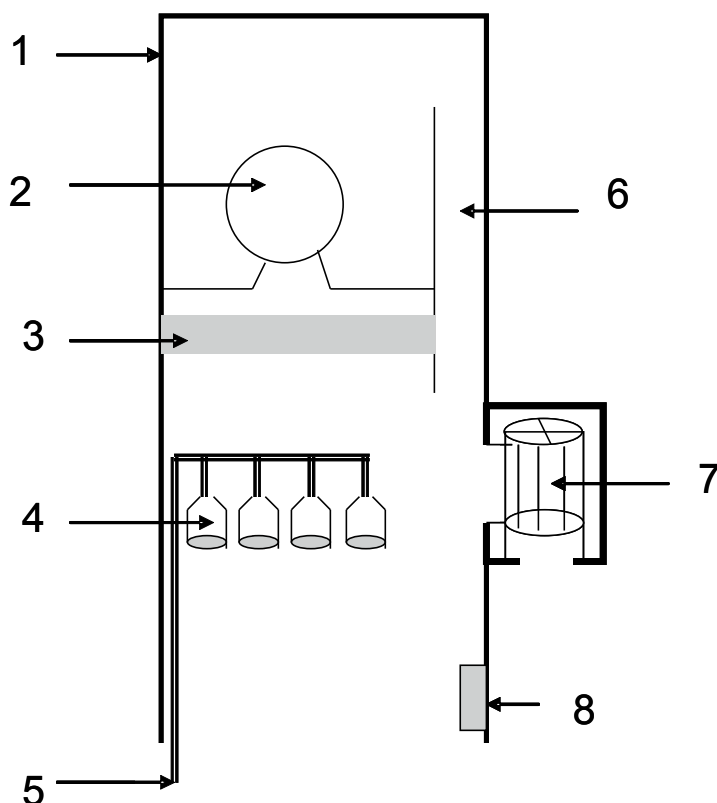
## ANNEXE 1.- DÉTAILS SUR LES COLLECTEURS D'AÉROSOLS

Le principe du fonctionnement des collecteurs d'aérosols qui ont été utilisés a été décrit au chapitre II. La mise en pratique de ces collecteurs sera détaillée ici. Pour les deux collecteurs, il importe de distinguer les éléments « extérieurs », placés à l'air libre de telle manière qu'ils permettent d'échantillonner les masses d'air de la façon la plus représentative possible, et les éléments « intérieurs », placés dans un abri, nécessaires au pilotage des éléments « extérieurs ».

### (1) LE COLLECTEUR D'AÉROSOLS DÉVELOPPÉ PAR RÉMI LOSNO (LISA)

**Mise en oeuvre** : Campagnes océanographiques BIOSOPE et KEOPS ; suivi annuel au site du Cap Ferrat.

**Description** (voir illustration 1) : La partie extérieure (1), collectrice, dite « boîte », contient les filtres destinés à capter les poussières. Cette « boîte » (120 x 50 x 40 cm) est construite en contre-



**Illustration 1** : Schéma détaillé du collecteur d'aérosols (parties « extérieures »), mis au point par Rémi LOSNO (LISA).

plaqué marin ; elle est ouverte vers le bas. Les porte-filtres (4) sont reliés par des tuyaux PVC (5) aux pompes aspirantes, situées à l'intérieur de l'abri. Une turbine (7) est placée sur le côté de la boîte pour créer un flux d'air et assurer une meilleure pénétration dans la « boîte », vers les surfaces filtrantes, des masses d'air à échantillonner. Dans la partie haute, une turbine à air (2) permet de souffler de l'air, à travers un filtre absolu (3), sur les porte-filtres (4) pendant les phases d'arrêt de la collecte des poussières. Une arrivée d'air (6) est prévue pour la turbine, permettant de recycler l'air ayant traversé le filtre absolu. Les appareils électriques contenus dans la « boîte » sont connectés à un boîtier électronique (8). Ce boîtier est relié aux instruments qui pilotent les parties « extérieures », et qui sont situés dans l'abri.

**Asservissement** : Un boîtier électronique analyse en continu le signal envoyé par le système anémomètre / girouette, situé à l'extérieur, à proximité du collecteur. Ce boîtier permet de sélectionner une plage de direction de vent, et une vitesse de vent minimale, pour la collecte des poussières. Lorsque les conditions prédéfinies de vitesse et de direction de vent sont remplies, un compte à rebours est démarré. Au bout d'un intervalle de temps prédéfini, le boîtier électronique envoie le signal du mode « pompage » aux instruments d'enregistrement, si dans l'intervalle les conditions de vent ont été satisfaites de façon continue. Cet instant est mémorisé à l'aide d'un microordinateur, connecté au boîtier de commande. Dès que toutes les conditions de direction ou de vitesse de vent ne sont plus remplies, le boîtier de commande envoie un signal de « mode protection » au collecteur. Cet instant est également mémorisé.

Le mode « **pompage** » répond au fonctionnement suivant :

- les pompes qui sont reliées aux porte-filtres et permettent l'aspiration de l'aérosol sur les filtres sont en activité ;
- la turbine qui permet une meilleure circulation vers les filtres de la masse d'air à échantillonner, est en activité ;
- la pompe qui crée le flux d'air propre à travers le filtre absolu, est arrêtée.

Le mode « **protection** » répond au fonctionnement suivant :

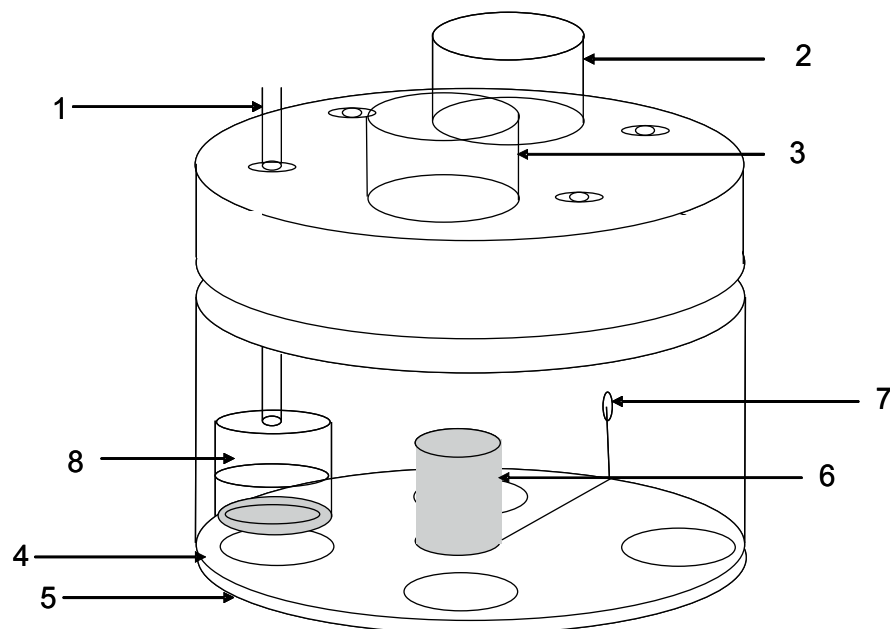
- les pompes reliées aux porte-filtres sont arrêtées ;
- la turbine qui permet une meilleure circulation vers les filtres de la masse d'air à échantillonner, est arrêtée ;
- la pompe qui crée le flux d'air propre, destiné à protéger les filtres de prélèvement, est en activité.

## (2) LE COLLECTEUR D'AÉROSOLS DÉVELOPPÉ PAR FRANCIS LOUIS (LOV)

**Mise en oeuvre** : Campagne océanographique SAZ-SENSE.

**Description** (voir illustration 2) : La partie extérieure, collectrice, est constituée d'un récipient cylindrique, composée de deux tubes ( $d = 45$  cm) en PVC extrudés, avec une plaque plane, respectivement en haut et en bas, percée d'ouvertures. Cette construction permet l'ouverture du récipient pour un accès

aux porte-filtres placés à l'intérieur du récipient (8 – un seul des quatre porte-filtres est représenté sur le schéma ; le récipient est montré légèrement ouvert).



**Illustration 2 :** Schéma détaillé du collecteur d'aérosols (parties « extérieures »), mis au point par Francis LOUIS (LOV).

La plaque haute du collecteur est pourvue de deux types d'orifice : quatre orifices [ $d = 1 \text{ cm}$ ] (1), équipés de presse étoupe, permettant le passage des tuyaux qui relient les porte-filtres aux pompes aspirantes, situées à l'intérieur du bateau, à l'abri des intempéries ; deux orifices plus larges [ $d = 10 \text{ cm}$ ] (2 et 3), permettant de relier le collecteur respectivement à une entrée d'air pur, propulsé par une pompe à travers un filtre absolu, et à une sortie permettant de recycler l'air ayant traversé le filtre absolu. Cette pompe est, elle aussi, située à l'intérieur du bateau, à l'abri des intempéries. Elle est reliée au collecteur par des tuyaux cannelés en PVC ( $d = 10 \text{ cm}$ ). Elle garantit, pendant les phases d'arrêt de l'échantillonnage, une protection des filtres de prélèvement en assurant une circulation d'air propre, en légère surpression, à travers le collecteur.

La plaque basse (4) du collecteur, solidaire du récipient, est percée de quatre orifices de même diamètre que les porte-filtres. Cette plaque est doublée à l'extérieur par un disque (5) également percé de quatre orifices de même diamètre, et monté sur un axe relié à un moteur protégé par un boîtier plastique étanche (6) et relié à travers un orifice (7) au boîtier de commande, situé lui aussi à l'intérieur du bateau. Ce moteur permet de faire pivoter le disque externe sur la plaque basse du récipient.

Dans le collecteur, les quatre porte-filtres (8 - un seul est représenté ici) sont maintenus au dessus des quatre orifices de la plaque basse. Lorsque la plaque basse et le disque externe sont en phase, les quatre filtres sont au contact de l'air extérieur.



**Asservissement** : L'asservissement est piloté par un logiciel conçu en langage *Pascal Delphi* au LOV par Edouard LEYMARIE. Ce logiciel intègre par l'intermédiaire d'un protocole TCP/IP les mesures météorologiques continues du bateau, distribuées par réseau interne, et en extrait les données de vent. Il contrôle les données par rapport aux critères de validité prédéfinis en ce qui concerne la direction et la vitesse du vent.

Lorsque les conditions prédéfinies de direction et de vitesse sont remplies, un compte à rebours est démarré, et immédiatement arrêté si les conditions ne sont plus acceptables d'après les données recueillies en continu. Les signaux d'arrêt et de mise en route envoyés par le port parallèle au boîtier de commande du collecteur sont enregistrés, ainsi que les temps correspondants. Il existe, ici aussi, deux modes de fonctionnement : le mode « protection » et le mode « pompage ».

Le mode « **pompage** » enclenche les événements suivants :

- le moteur actionnant le disque mobile met les deux disques en face assurant l'accès au vent des filtres de prélèvement ;
- la pompe qui crée le flux d'air propre dans le collecteur est arrêtée ;
- les pompes qui sont reliées aux porte-filtres et permettent l'aspiration de l'aérosol sur les filtres sont mises en route.

Le mode « **protection** » enclenche les événements suivants :

- les pompes qui sont reliées aux porte-filtres et permettent l'aspiration de l'aérosol sur les filtres sont arrêtées ;
- le moteur actionnant le disque mobile effectue une rotation fermant, en décalant les deux disques, la base du collecteur pour mettre les filtres à l'abri du vent ;
- la pompe qui crée le flux d'air propre dans le collecteur est mise en route.

## ANNEXE 2.- ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE TOTALE DES AÉROSOLS

### (1) ANALYSE DES ÉCHANTILLONS D'AÉROSOL COLLECTÉS DANS L'HÉMISPHERE SUD

#### (1.1) MESURES EN FLUORESCENCE X

<u>Appareil</u> :	spectromètre de fluorescence X <i>Phillips PW24004</i> placé en salle blanche sur le site du LISA à Créteil
<u>Éléments détectés</u> :	Na, Al, S, K, Mg, et Ca
<u>Nom du protocole</u> :	Multi3b
<u>Taille du masque</u> :	37 mm (valeur indicative)

**Tableau 1 : Conditions opératoires de l'analyse en fluorescence X pour chaque élément détecté.**

Élément	Temps (s)	Rayon d'excitation			Cristal
		kV	mA	Angle (2 $\theta$ )	
Na	10	40	50	27,4124	PX1
Al	50	40	50	144,8772	PE002
S	20	40	50	110,7220	GE111
K	20	40	50	136,6160	LiF200
Mg	10	32	50	22,6454	PX1
Ca	20	32	50	113,0900	LiF200

Calibration : Calibration par dépôt de 10, 20 et 30  $\mu$ L d'une solution standard sur des filtres en polycarbonate ; les filtres sont séchés sur une plaque chauffante, puis déposés sur des filtres *Zefluor*<sup>®</sup> pour être analysés.

Analyse quantitative : Le faisceau de rayonnement X incident, émis par l'appareil, a une intensité homogène sur un diamètre de 22 mm pour décroître au-delà de ces limites. L'intensité du signal de fluorescence décroît à partir de 11 mm. Les hétérogénéités de faisceau sont corrigées en routine pour les analyses sur cet appareil. Le diamètre total du rayon d'analyse est limité par le diamètre du masque appliqué au faisceau. Afin d'augmenter le signal sur les échantillons dont les concentrations sont extrêmement faibles, le masque le plus large possible est utilisé (normalement non utilisé dans les analyses de routine au LISA). Ce masque a un diamètre indicatif de 37 mm selon

les indications du constructeur. Cette valeur ne constitue pas une contrainte, mais une limite supérieure. Elle est nécessaire pour déterminer la correction géométrique nécessitée par la différence entre le diamètre du faisceau de mesure (< 37 mm) et le diamètre de la surface de collecte de l'aérosol sur le filtre (40 mm). Ce facteur de correction a été déterminé par comparaison des valeurs mesurées par fluorescence X et des valeurs mesurées par ICP-AES pour un élément bien détecté par les deux méthodes, ici, le calcium.

## (1.2) ATTAQUE ACIDE ET MESURE SPECTROSCOPIQUE

### Protocole d'attaque acide

Chaque filtre est placé dans une bombe *Savillex*<sup>TM</sup> en *Teflon*<sup>®</sup> de 100 mL, résistante aux fortes pressions. Le filtre est mouillé par 120 µL de méthanol (purifié par deux distillations successives dans un distillateur en quartz). 2 mL d'un mélange d'eau, 95 %, et d'acide nitrique concentré (*Romil-UpA*<sup>TM</sup>), 5 %, sont alors ajoutés rapidement. La bombe est fermée et placée dans une étuve à 120°C pendant une nuit. Elle est ensuite refroidie et ouverte sous aspiration. Le contenu est récupéré, en le mélangeant à trois reprises avec de petits volumes d'eau *Milli-Q*<sup>®</sup>, et récolté dans un flacon en polypropylène de 60 mL. Des blancs de l'attaque sont réalisés pour chacune des étapes du protocole.

### Mesure du fer par adsorption atomique

Appareil : spectromètre d'absorption atomique à four graphite  
*ATI/UNICAM 929 A.A.*  
placé en salle blanche sur le site du LISA à Créteil

Étalonnage : la droite de calibration est construite avec 7 points :  
0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 1 ; 1,5 ; 2,0 µg·L<sup>-1</sup>

Limite de détection : 0,03 µg·L<sup>-1</sup>

Blanc : inférieur à la limite de détection

Contrôles : standard de fer à 2 µg·L<sup>-1</sup> ; valeur mesurée : 2,1 ± 0,1 µg·L<sup>-1</sup> ;  
standard NRCC-SLRS-4 dilué à 1/100 dans de l'eau *Milli-Q*<sup>®</sup> ;  
valeur cible : 1 µg·L<sup>-1</sup> ; valeur mesurée : 1,2 ± 0,1 µg·L<sup>-1</sup>

### Mesure multi-élémentaire par émission atomique

Appareil : torche à plasma ICP-AES *Perkin-Elmer Optima 3000* avec nébuliseur ultrasonique, placé en salle blanche sur le site du LISA à Jussieu

Éléments exploités : Na, Ca, Mg, S, et K  
[l'aluminium, détecté en ICP AES, présente une valeur de blanc très élevée en raison d'un fort signal dû à la matrice des filtres utilisés ; les valeurs en ICP AES ne sont donc pas exploitées]

**Tableau 2 : Conditions analytiques pour chaque élément exploité, exprimées en ppb.**

Élément	Calibration	Contrôle (Multi 20)	Limite de détection	Blanc
Na	0, 2, 5, 10, 50, 100		0,2	2,6
Ca	0, 2, 5, 10, 50, 100	20,3 ± 0,8	0,3	0,4
Mg	0, 2, 5, 10, 50, 100	25 ± 3	0,07	0,28
S	0, 2, 5, 10, 50, 100		2	3
K	0, 2, 5, 10, 50, 100		1	2

**(2) ANALYSE DES ÉCHANTILLONS D'AÉROSOL COLLECTÉS AU CAP FERRAT**

Appareil : spectromètre de fluorescence X *Phillips PW24004*  
 placé en salle blanche sur le site du LISA à Créteil

Éléments détectés : Al, Si, K, Mg, P, Ti, Mn, Fe, et Cr

Nom du protocole : Vouzon

Taille du masque : 27 mm

**Tableau 3 : Conditions opératoires des analyses en fluorescence X pour chaque élément détecté.**

Élément	Temps (s)	Rayon d'excitation			Cristal
		kV	mA	Angle (2 $\theta$ )	
Al	30	40	50	144,8772	PE002
Si	30	40	50	109,0926	PE002
K	20	40	50	136,3160	LiF200
Mg	30	32	50	22,6454	PX1
P	30	32	60	140,9366	Ge111
Ti	30	42	95	86,1604	LiF200
Mn	30	57	60	62,9526	LiF200
Fe	30	60	60	57,4880	LiF200
Cr	40	57	60	69,3434	LiF200

Calibration : Calibration par dépôt de 10, 20 et 30  $\mu$ L d'une solution standard sur des filtres en polycarbonate ; les filtres sont séchés sur une plaque chauffante, puis déposés sur des filtres Zefluor® pour être analysés.

Analyse quantitative : Le protocole utilisé pour cette série d'analyse est un protocole de routine du LISA. La contrainte sur les masques utilisés est connue et les valeurs de correction géométrique standard ont été appliquées.

**Tableau 4 : Valeurs nulles (« blancs ») et limites de détection, estimées par l'analyse de filtres n'ayant pas servi à collecter des aérosols, exprimées en ng, pour chaque élément et chaque méthode.**

Élément	Méthode	Limite de détection	Blanc
Na	FX- Multi 3b	170	250
Al	FX- Multi 3b	8	12
S	FX- Multi 3b	5	8
K	FX- Multi 3b	20	40
Mg	FX- Multi 3b	45	85
Ca	FX- Multi 3b	25	40
Al	FX - Vouzon	5	<
Si	FX - Vouzon	50	500
K	FX - Vouzon	4	<
Mg	FX - Vouzon	7	<
P	FX - Vouzon	6	60
Ti	FX - Vouzon	8	<
Mn	FX - Vouzon	9	<
Fe	FX - Vouzon	11	<
Cr	FX - Vouzon	5	<
Fe	AAS	6	17
Na	ICP	10	<
Ca	ICP	23	32
Mg	ICP	59	269
S	ICP	50	<
K	ICP	50	<

## ANNEXE 3.- ENSEMBLE DES ÉCHANTILLONS COLLECTÉS SUR LE SITE DU CAP FERRAT

Début (mise en place des filtres)						Fin (récupération des filtres)					Secteur de vent
			Volumes (compteurs)					Volumes (compteurs)			
Nom de la série	Date	Heure	Pompe rouge	Pompe bleue	Pompe noire	Date	Heure	Pompe rouge	Pompe bleue	Pompe noire	
CF 12/08/05	12/08/2005	11:20				17/08/2005	10:00				Blanc
CF 17/08/05	17/08/2005	10:10				23/08/2005	10:00				Blanc
CF 23/08/05	23/08/2005	10:10	1719,93	741,413	3087,353	24/08/2005	14:30	1743,624	776,342	3087,73	Blanc
CF 24/08/05	24/08/2005	14:40	1743,624	776,342	3087,732	13/09/2005	10:00	1770,462	815,23	3096,28	Mer
CF 13/09/05	13/09/2005	10:15	1770,462	815,23	3096,283	15/09/2005	14:25	1808,805	864,9	3107,29	Total
CF 15/09/05	15/09/2005	14:35	1808,805	864,9	3107,293	03/10/2005	14:30	1839,76	908,246	3115,07	Mer
CF 03/10/05	03/10/2005	14:45	1839,76	908,246	3115,065	05/10/2005	16:10	1878,807	963,129	3126,39	Total
CF 05/10/05	05/10/2005	16:10	1878,807	963,129	3126,393	07/10/2005	13:50	1884,656	971,081	3127,99	Mer
CF 07/10/05	07/10/2005	14:00	1884,556	971,081	3127,99	21/10/2005	14:45	1903,812	996,79	3133,2	Mer
CF 21/10/05	21/10/2005	15:00	1903,812	996,79	3133,201	24/10/2005	14:30	1950,156	1045,155	3149,1	Total
CF 24/10/05	24/10/2005	14:40	1950,156	1045,16	3149,102	28/10/2005	14:40	2016,728	1127,668	3166,93	Total
CF 28/10/05	28/10/2005	14:50	2016,728	1127,67	3166,933	08/11/2005	14:45	2021,748	1134,111	3168,63	Mer
CF 08/11/05	08/11/2005	15:00	2021,748	1134,11	3168,634	22/11/2005	11:00	2022,194	1134,655	3168,77	Mer
CF 22/11/05	22/11/2005	11:15	2022,194	1134,66	3168,765	05/12/2005	14:55	2078,054	1203,188	3185,37	Mer
CF 05/12/05	05/12/2005	15:00	2078,054	1203,19	3185,367	13/12/2005	15:30	2083,503	1211,365	3187,03	Mer
CF 13/12/05	13/12/2005	15:40	2083,503	1211,37	3187,025	16/12/2005	13:45	2128,472	1275,878	3203,69	Total
CF 16/12/05	16/12/2005	14:05	2128,472	1275,88	3203,692	20/12/2005	15:00	2197,895	1360,769	3223,63	Total

CF 20/12/05	20/12/2005	15:30	2197,895	1360,77	3223,628	22/12/2005	09:30	2228,804	1401,205	3233,35	Total
CF 22/12/05	22/12/2005	11:20	2228,804	1401,21	3233,354	03/01/2006	14:30	2228,805	1401,205	3233,35	Blanc
CF 03/01/06	03/01/2006	14:40	2228,805	1401,21	3233,354	06/01/2006	11:30	2228,805	1401,205	3233,35	Blanc
CF 06/01/06	06/01/2006	11:40	2228,805	1401,21	3233,354	24/01/2006	09:10	2228,805	1401,205	3233,35	Blanc
CF 27/01/06	27/01/2006	14:45	2228,817	1401,3	3233,365	01/02/2006	14:08	2318,365	1516,007	3261,87	Total
CF 01/02/06	01/02/2006	14:30	2318,365	1516,01	3261,871	07/02/2006	14:20	2408,588	1627,56	3286,61	Total
CF 07/02/06	07/02/2006	14:40	2408,588	1627,56	3286,613	09/02/2006	14:40	2445,477	1672,885	3297,08	Total
CF 09/02/06	09/02/2006	15:05	2445,477	1672,89	3297,082	14/02/2006	15:05	2529,991	1784,804	3323,25	Total
CF 14/02/06	14/02/2006	15:30	2529,991	1784,8	3323,254	21/02/2006	14:20	2682,626	1897,042	3352,76	Total
CF 21/03/06	21/03/2006	14:50	2682,687	1897,11	3352,761	24/03/2006	14:49	2734,149	1957,905	3365,96	Total
CF 24/03/06	24/03/2006	15:00	2734,149	1957,91		04/04/2006	14:50	2903,685	2148,126		Total
CF 06/04/06	06/04/2006	14:40	2903,685	2148,13	3365,976	11/04/2006	14:15	2973,315	2228,497	3385,24	Total
CF 11/04/06	11/04/2006	14:30	2973,315	228,497	3385,238	14/04/2006	14:20	3027,671	2298,133	3400,37	Total
CF 14/04/06	14/04/2006	14:50	3027,671	2298,13	3400,371	18/04/2006	14:00	3027,671	2298,133	3400,37	Blanc
CF test Disso	21/04/2006	14:28	3027,671	2298,13	3400,371	21/04/2006	15:12	3028,186	2298,786	3400,55	Total
CF 21/04/06	21/04/2006	15:20	3028,186	2298,79	3400,55	25/04/2006	15:25	3097,464	2381,37	3419,63	Total
CF 25/04/06	25/04/2006	15:30	3097,464	2381,37	3419,625	27/04/2006	10:00	3128,473	2416,545	3428,54	Total
CF 27/04/06	27/04/2006	10:45	3128,473	2416,55	3428,536	09/05/2006	14:30	3140,156	2431,62	3432,01	Mer
CF 09/05/06	09/05/2006	14:40	3140,156	2431,62	3432,009	23/05/2006	14:45	3159,372	2455,563	3457,49	Mer
CF 23/05/06	23/05/2006	15:00	3159,372		3457,488	06/06/2006	14:15	3194,995		3467,58	Mer
CF 06/06/06	13/06/2006	14:35	3195,026	2513,16	3467,588	23/06/2006	14:30	3297,891	2622,609	3472,69	Mer
CF 23/06/06	23/06/2006	14:45	3297,891		3472,688	04/07/2006	15:30	3324,835		3479,98	Mer
CF 04/07/06	04/07/2006	14:35	3324,835	2663,48	3479,976	11/07/2006	14:35	3332,699	2691,144	3486,56	Mer
CF 11/07/06	11/07/2006	14:45	3332,699		3486,561	18/07/2006	14:30	3345,107		3489,78	Mer
CF18/07/06	18/07/2006	14:45	3345,107	2707,81	3489,78	01/08/2006	14:30	3367,593	2733,733	3496,85	Mer
CF 01/08/06	01/08/2006	14:45	3367,593	2733,73	3496,849	18/08/2006	15:20	3383,015	2750,419	3500,91	Terre
CF 18/08/06	18/08/2006	15:35	3383,015	2750,42	3500,906	25/08/2006	14:35	3402,265	2770,955	3506,31	Mer
CF 25/08/06	25/08/2006	14:40	3402,265	2770,96	3506,311	29/08/2006	14:05	3407,434	2776,481	3507,8	Mer
CF 29/08/06	29/08/2006	14:15	3407,434	2776,48	3507,803	12/09/2006	14:20	3416,679	2786,645	3510,75	Mer

## ANNEXE 4.- CALCUL DES FLUX DE DÉPÔT, SEC ET HUMIDE, À PARTIR DES CONCENTRATIONS D'AÉROSOL

### (1) FLUX DE DÉPÔT SEC

Le FLUX DE DÉPÔT SEC ( $F_{sec}$ ) s'exprime de la façon suivante :

$$F_{sec} = C_{part} * V_d$$

avec :  $C_{part}$  = concentration en particules (en  $g \cdot m^{-3}$ )

$V_d$  = vitesse de dépôt des particules ( $m \cdot s^{-1}$ )

Un modèle du dépôt sec de particules au dessus des étendues d'eau a été développé par *Slinn et Slinn [1980]*. Ce modèle définit deux couches en fonction d'une hauteur de référence au dessus du niveau d'eau (généralement de l'ordre de 10m) :

- la couche inférieure, appelée COUCHE DE DÉPÔT, où l'effet des turbulences est négligeable ;
- la couche supérieure, appelée COUCHE DE FLUX CONSTANT, où les turbulences et la gravitation influencent le dépôt.

Dans ce modèle, la RÉSISTANCE AU DÉPÔT ( $1/V_d$ ) est la combinaison en série des résistances dans les deux couches, moins un terme gravitationnel ; elle est exprimée par l'équation :

$$\frac{1}{V_d} = \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_d} + \frac{(V_s - V_g(D_d))}{(K_c * K_d)}$$

avec  $1/K_c$  = résistance au dépôt dans la couche de flux constant

$1/K_d$  = résistance au dépôt dans la couche de dépôt

$V_s$  = vitesse de Stefan des particules due au flux ascendant de vapeurs

$V_d$  = vitesse de chute gravitationnelle des particules (loi de Stokes)

$D_d$  = diamètre des particules

$K_c$  s'exprime en fonction de la turbulence, de la gravité et de l'évaporation :

$$K_c = \frac{C_d * U}{(1 - k)} + V_g(D_d) - V_s$$

$K_d$  s'exprime en fonction de la diffusion brownienne, de l'impactation, de la gravité et de l'évaporation :

$$K_d = C_d U \frac{(S_c^{(-1/2)} + 10^{(-3/St)})}{k} + V_d(D_w) - V_s$$

$V_s$  est considéré égal à zéro, le taux d'évaporation étant supposé négligeable par rapport aux autres processus.

$V_g(D_x)$  est exprimé par l'équation :



$$V_g(D_x) = 2g D_x^2 \frac{(d_x - d_a)}{(9\nu d_a)}$$

où  $S_c$  correspond au nombre de *Schmidt* :

$$S_c = \frac{\nu}{B_d}$$

avec

$$B_d = \left( \frac{0,238}{D_w} \right) \left( 1 + \frac{(163 \cdot 10^3)}{D_w} + \frac{(548 \cdot 10^2)}{(D_w e^{(6,66 \cdot 10^6 D_w)})} \right)$$

et  $S_t$  au nombre de *Stokes* :

$$S_t = C_d U^2 \frac{(V_g(D_w))}{(g\nu)}$$

avec

- $k$  = constante de Von Karman ( $k = 0,4$ )
- $C_d$  = coefficient de Drag ( $C_d = 0,013$ )
- $U$  = vitesse moyenne du vent à la hauteur de référence
- $g$  = accélération de la pesanteur ( $g = 981 \text{ cmg s}^{-1}$ )
- $\nu$  = viscosité cinématique de l'air ( $\nu = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , à 20 °C et 1 atm)
- $D_x$  = diamètre des particules dans l'état  $x$  (ici, en s'intéressant aux particules minérales, ce diamètre est considéré constant quelque soient les conditions hygroscopiques)

Compte tenu de l'intervalle de distribution de la taille des particules minérales, la résistance  $1/K_c$  est largement dominante et détermine la vitesse de dépôt.

## (2) FLUX DE DÉPÔT HUMIDE

Aucune mesure des retombées humides n'a pu être effectuée ici, de sorte que l'estimation de ce flux est faite à partir des concentrations d'aérosol, et à partir des coefficients de piégeage estimés d'après des travaux ayant mesuré simultanément les retombés sèches et les retombés humides.

Le COEFFICIENT DE PIÉGEAGE ( $S_r$ ) s'exprime de la manière suivante :

$$S_r = \frac{(C_{\text{preci}})}{(C_{\text{part}})} \rho$$

avec

- $\rho$  = densité de l'air
- $C_{\text{preci}}$  = concentration de l'espèce dans les précipitations (en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $C_{\text{part}}$  = concentration dans les aérosols (en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

A partir de la concentration de l'espèce dans les précipitations, calculée à partir des coefficients de piégeages, le FLUX DE DÉPÔT HUMIDE ( $F_{\text{hum}}$ ) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$F_{\text{hum}} = C_{\text{preci}} \cdot P$$

avec

- $P$  = flux de précipitations (en  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$ )

## ANNEXE 5.- TABLEAU DES VALEURS DE DISSOLUTION

Échantillon	Fetot (ng·m <sup>-3</sup> )	Fediss (ng·m <sup>-3</sup> )				%Fe-diss				
		Insta <sub>1</sub>	Insta <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	Insta <sub>1</sub>	Insta <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	Insta <sub>1</sub> + Insta <sub>2</sub>
BIO1	0.15	0.01	0.00	<LD	<LD	7.91	1.64	<LD	<LD	9.55
BIO2	0.31	0.03	0.01	<LD	<LD	8.52	2.67	<LD	<LD	11.19
BIO3	1.95	0.02	0.02	<LD	<LD	1.23	0.81	<LD	<LD	2.04
BIO4	1.88	0.01	0.00	<LD	<LD	0.75	0.10	<LD	<LD	0.84
BIO5	0.29	0.01	0.00	<LD	<LD	2.11	0.20	<LD	<LD	2.31
BIO7	0.16	NA	NA	<LD	<LD	NA	NA	<LD	<LD	NA
BIO8	13.00	0.64	0.07	0.08	0.07	4.94	0.52	0.63	0.54	5.46
AEROSAZ_1-4	10.81	0.03	0.02	0.02	0.15	0.30	0.17	0.22	1.36	0.47
AEROSAZ_2-1	<	0.08	0.04	0.05	0.13	NA	NA	NA	NA	NA
AEROSAZ_3-1	6.52	0.07	0.02	0.02	0.04	1.01	0.33	0.26	0.58	1.35
AEROSAZ_4-1	16.77	0.03	NA	0.05	0.04	0.19	NA	0.30	0.25	0.19
AEROSAZ_5-1	6.70	0.07	0.02	0.02	0.05	1.12	0.35	0.27	0.73	1.47
AEROSAZ_6-1	4.97	0.04	0.04	NA	0.03	0.85	0.78	NA	0.69	1.63
AEROSAZ_7-1	6.00	0.15	NA	0.06	0.06	2.52	NA	0.92	1.03	2.52
AEROSAZ_8-1	5.08	0.77	0.14	0.08	0.12	15.06	2.66	1.67	2.31	17.72
CF281005R	210.35	4.67	0.07	0.18	1.62	2.22	0.04	0.08	0.77	2.25
CF221105R	69.49	1.80	0.15	0.16	0.30	2.58	0.22	0.23	0.43	2.80
CF131205R	105.60	2.74	0.54	0.20	0.53	2.59	0.51	0.19	0.50	3.11
CF070206R	87.59	1.59	1.13	0.26	0.34	1.82	1.29	0.30	0.39	3.11
CF210306R	68.94	5.61	1.20	1.64	2.81	8.13	1.74	2.38	4.08	9.87
CF060406R	103.90	3.82	0.78	1.42	1.62	3.68	0.75	1.37	1.55	4.43
CF060606R	286.12	1.31	0.16	1.10	1.08	0.46	0.06	0.39	0.38	0.51
CF010806R	425.40	24.04	4.16	0.48	1.58	5.65	0.98	0.11	0.37	6.63



## **ANNEXE 6.- AUXILIARY MATERIAL TO: "ATMOSPHERIC IRON DISSOLUTION IN SEAWATER: RESULTS FROM A ONE-YEAR TIME-SERIES IN THE MEDITERRANEAN SEA."**

### **Auxiliary Material to:**

"Atmospheric iron dissolution in seawater: results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea."

Thibaut Wagener, Elvira Pulido-Villena, Cécile Guieu.

CNRS, UMR-7093, Carserne Nicolas, Quai de la Darse, 06238 Villefranche-sur-Mer, FRANCE

### **Determination of iron binding ligands by ligand competition and cathodic stripping voltammetry: Theoretical basis and experimental protocol.**

The use of a competition protocol for the determination of natural organic binding ligands was first described by *Ruzic* [1982] and *Van den Berg* [1982]. The application of this protocol to the determination of iron binding ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry has been developed by *Gledhil and Van den Berg* [1994] with 1-nitroso-2-naphtol as a competitive ligand and by *Rue and Bruland* [1995] with salicyladoxime. Later, other competitive ligands have been used: 2-(2-thiazolyazo-)-p-cresol (TAC) by *Croot and Johanson* [2000] and dihydroxynaphtalène by *Van den Berg* [2006]. All these methods are based on the same principal described hereafter.

In the present study, we have adapted the method developed by *Croot and Johanson* [2000] with the TAC as a competitive ligand, with modifications described by *Boye et al.* [2006].

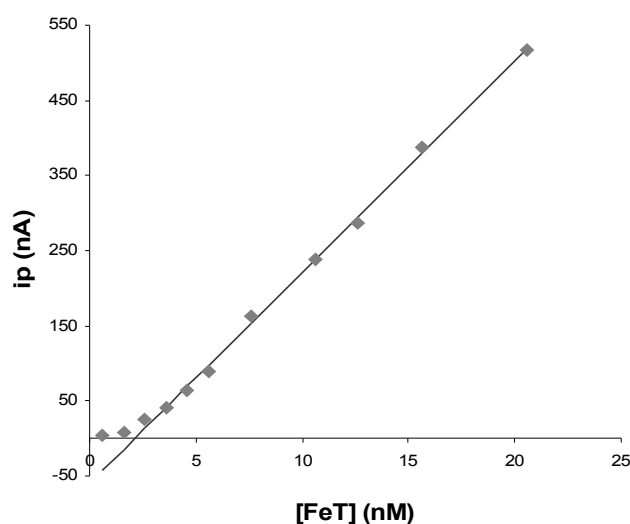
#### **(1) THEORETICAL BASIS**

Iron binding ligands analysis consists in determining the complexing capacity of natural binding ligands (present in seawater) in competition with an added artificial ligand.

A defined quantity of competitive ligand (in our case TAC) is added to seawater. After a sufficient time, an equilibrium between natural ligands and the competitive ligand for iron complexation is reached. The seawater / TAC solution is then distributed in different aliquots where increasing amounts of dissolved iron are added. Again, an equilibrium is reached after a sufficient time. The peak current ( $i_p$ ) for the stripping of the  $\text{Fe}(\text{TAC})_2$  complex is then determined in each aliquot by cathodic stripping voltammetry (CSV). This peak is proportional to the  $\text{Fe}(\text{TAC})_2$  concentration in solution. For each aliquot, the total concentration of dissolved iron ( $[\text{FeT}]$ ) is the sum of the iron initially present in seawater and the

added iron. Thus, a curve of  $i_p$  against  $[FeT]$  can be made.

The curve on Illustration 3 illustrates the process taking place during the analysis. At the beginning of the titration, as the concentration of added iron increases, the amount of  $Fe(TAC)_2$  (proportional to  $I_p$ ) is the result of the competition with natural ligands. When natural ligands are saturated with the added iron, the concentration in  $Fe(TAC)_2$  increases linearly.



**Illustration 3:** Peak current ( $i_p$ ) vs.  $[FeT]$ , determined by CSV for sample Dyf-fev06-10m

In order to calculate the amount of organic binding ligands, an ideal case is considered in which only one type of natural ligands (L) exists and forms a 1:1 ( $FeL$ ) complex with iron. In this case, the equilibrium reaction between iron in inorganic forms ( $Fe'$ ) and natural ligands (L) can be written:



with a equilibrium constant  $K'_{FeL}$  defined as:

$$K'_{FeL} = \frac{[FeL]}{[Fe'][L]} \quad (2)$$

For the different dissolved iron species, the conservation equation is:

$$[Fe_T] = [Fe'] + [FeL] \quad (3)$$

and for the different species of dissolved ligand, the conservation equation is:

$$[L_T] = [L] + [FeL] \quad (4)$$

with  $[Fe_T]$ : Total concentration of dissolved iron  
 $[Fe']$ : Concentration of all dissolved inorganic iron species  
 $[FeL]$ : Concentration of iron binded to natural organic ligands (L)  
 $[L']$ : Concentration of the free ligand L  
 $[L_T]$ : Total concentration of natural ligand L

By combining equations (2) and (4), the following equation (called *Van den Berg / Ruzic* linearization) is obtained:

$$\frac{[Fe']}{[FeL]} = \frac{1}{(K' L_T)} + \frac{[Fe']}{L_T} \quad (5)$$

If a competitive ligand is added (in this case, TAC), the conservation equation for dissolved iron in solution is:

$$[Fe_T] = [Fe'] + [FeL] + [Fe(TAC)_2] \quad (6)$$

with  $[Fe(TAC)_2]$ : Concentration of dissolved iron complexed by TAC.

The side reaction coefficient for  $Fe(TAC)_2$  with respect to  $Fe'$ ,  $\alpha Fe'(TAC)_2$  is defined as:

$$\alpha [Fe'(TAC)_2] = \frac{[Fe'(TAC)_2]}{[Fe']} \quad (7)$$

This value constitutes the detection window of the method. It is dependent of the competing ligand used and the concentration of competing ligand added.

The peak current  $i_p$ , measured with cathodic stripping voltametry, is proportional to  $[Fe(TAC)_2]$ . The factor between both parameters corresponds to the sensibility ( $S$ ) of the voltametric measurement, defined as follow:

$$S = \frac{i_p}{[Fe'(TAC)_2]} \quad (8)$$

and corresponds to the slope of the linear portion of the  $i_p = f([Fe'])$  curve illustrated in Illustration 3.

By combining equations (7) and (8):

$$[Fe'] = \frac{i_p}{S * \alpha [Fe(TAC)_2]} \quad (9)$$

and by combining equations (9) and (6):

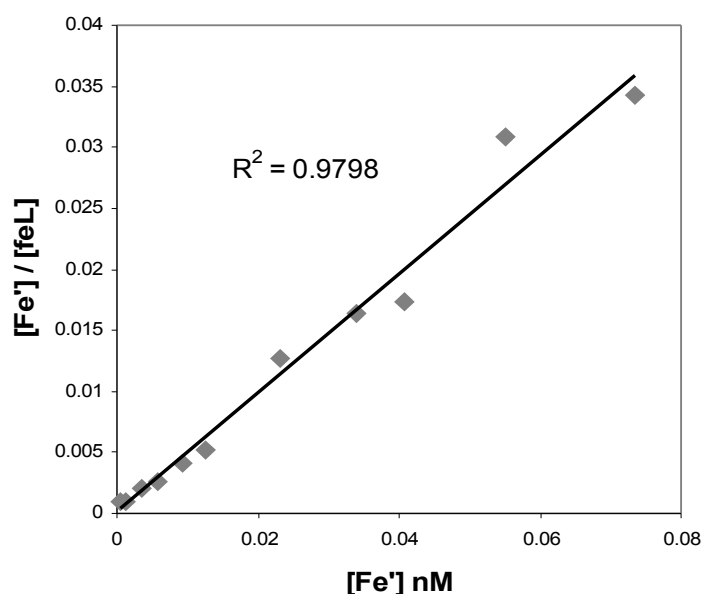
$$[FeL] = [Fe_T] - \frac{i_p}{S * \alpha [Fe(TAC)_2]} - \frac{i_p}{S} \quad (10)$$

It is, thus, possible to construct a *Van den Berg / Ruzic* linearization curve

$$\frac{[Fe']}{[FeL]} = f([Fe']) \quad (11)$$

from the values of  $i_p$  and  $S$  (determined by CSV). The value of  $\alpha Fe'(TAC)_2$  has been determined in a former study [Croot and Johanson, 2000]. The slope of this curve is equal to  $L_T^{-1}$  and the intercept equal to  $(K'_{FeL} * L_T)^{-1}$ . In the case of the sample in Illustration 3, the following linearization is obtained (Illustration 4).

Considering  $K'_{FeL}$  and  $[L_T]$  derived from the curve and knowing the initial concentration of  $[dFe]$ , the concentrations  $[L']$  and  $[FeL]$  can be calculated.



**Illustration 4** : Van de Berg / Ruzic linearization for sample DYF-fev06-10m

## (2) EXPERIMENTAL CONDITIONS AND PROTOCOL

### (2.1) REAGENTS PREPARATION

A 0.02 mM TAC (*Sigma Aldrich*) stock solution was prepared in quartz distilled methanol. The solution was preserved at 4 °C and a new solution is prepared every other week.

The borate buffer solution (pH=8,05) was prepared with a 1M boric acid solution (*Merck Suprapur*) in a 0.3 M ammonia solution (*Merck Suprapur*). TAC was added to the buffer solution (Final concentration: 20µM) and, after one night of equilibration, the buffer solution was cleaned through a *Sep-Pack (Millipore)* column (activated with methanol) to eliminate iron-TAC complexes.

The 1µM iron solution was prepared by two consecutive dilution of a commercial 1 g/L iron standard (*Merck*). The iron solution was acidified to pH 2 with HCl (*Merck Suprapur*). The solution was preserved at 4°C and a new standard was prepared every two weeks.

### (2.2) MEASUREMENT PROTOCOLS

All manipulations were made in clean Teflon bottles under a class 100 laminar flow hood. Seawater samples were unfrozen one night before the beginning of the analysis. 100 µL of the TAC stock solution (TAC final concentration: 10 µM) and 1mL of a borate buffer solution was added to 200 mL of the seawater sample. The pH was immediately controlled (values ranging between 8.02 and 8.07). After 8

hours of equilibration, the seawater/TAC solution was divided in twelve aliquots of 15 mL and increasing amounts of the 1  $\mu$ M iron solution were added (Table 5).

**Table 5: Addition of iron standard in seawater aliquots for iron binding ligands determination.**

<b>Aliquot n°</b>	<b>Volume of iron solution added ( in <math>\mu</math>L)</b>	<b>Final Fe concentration (in nM)</b>
1	0	0
2	0	0
3	15	1
4	22.5	1.5
5	30	2
6	37.5	2.5
7	45	3
8	60	4
9	75	5
10	97.5	6,5
11	150	10
12	225	15

After 10 hours of equilibration, analysis by cathodic stripping voltammetry was performed, using a *PAR, Electrochemical Trace analyser, Model 394* voltameter coupled to a *Model 303A SMDE* cell. The working electrode was a "large" static mercury drop, the reference electrode was Ag/saturated AgCl filled with 1M KCl and the counter electrode was a platinum wire. Operating parameters used for voltammetry measurements are described in Table 6.

**Table 6 : Operating parameters for cathodic stripping voltammetry analysis.**

<b>Analytical mode</b>	Differential pulse
<b>Purging (with N<sub>2</sub>) time</b>	240 s
<b>Deposition potential</b>	-0.4 V
<b>Deposition time</b>	600 s
<b>Initial potential</b>	-0.4 V
<b>Final potential</b>	-0.9 V
<b>Step potential</b>	2 mV
<b>Modulation amplitude</b>	50 mV

### (2.3) ANALYTICAL PARAMETERS

The reagent blank was determined on a UV irradiated seawater with low iron concentrations ( $< 0.1$  nM), by adding first the normal amounts of reagents and then two-fold the normal amounts of reagents. Both additions were measured like the other samples. No significant difference was measured between both additions, thus, the reagents blank is considered to be under the detection limit of the method.



Reproducibility of cathodic stripping voltammetry was determined by measuring 11 aliquots of one sample (DYF-Oct06-20m). The following results were obtained:

- Reproducibility = 8.1 % (n=11);
- Detection limit ( $3\sigma$ ) = 120 pM (n=11).

Reproducibility for iron binding ligands measurement was estimated by analyzing at different dates, the same seawater. The results are given in Table 7 where the determined coefficient of variation (CV) represents the reproducibility for iron binding ligands determination.

**Table 7 : Reproducibility for iron binding ligands analysis on four dates.**

	07/06/12	07/06/21	07/06/23	07/06/28	Mean	SD	CV (%)
[L]	1.86	1.92	1.53	2.01	1.83	0.21	11.4
$pK_{Fe^L}$	10.6	10.7	10.9	10.7	10.7	0.2	1.9

#### (2.4) REFERENCES

Boye, M., A. Aldrich, C.M.G. van den Berg, J.T.M. de Jong, H. Nirmaier, M. Veldhuis, K.R. Timmermans and H.J.W. de Baar (2006), The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean, *Deep Sea Res., Part I*, 53, 667-683.

Croot, P. L. and M. Johansson (2000), Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC), *Electroanalysis*, 12, 565-576.

Gledhill, M. and C.M.G. van den Berg (1994), Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Mar. Chem.*, 47, 41-54.

Rue, E. L. and K.W. Bruland (1995), Complexation of iron(III) by natural organic-ligands in the central north Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method, *Mar. Chem.*, 50, 117-138.

Ruzic, I. (1982), Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation, *Anal. Chim. Acta.*, 140, 99-113.

Van den Berg, C.M.G. (1982), Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO<sub>2</sub>. I.Theory, *Mar. Chem.*, 11, 323-342.

Van den Berg, C. M. G. (2006), Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene, *Anal. Chem.*, 78, 156-163.

**Table 8: Time series values presented in the manuscript.**

Sampling Date	19/12/05	07/02/06	01/04/06	06/05/06	10/06/06	30/06/06	02/08/06	09/09/06	16/10/06	12/12/06
[L']	0.85	1.68	1.42	4.75	3.57	4.57	2.74	1.53	2.53	1.38
er_[L']	0.5	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.6	0.5
[DfE]	0.84	0.75	0.52	0.22	0.52	1.44	0.84	0.47	0.75	0.58
er_[dFe]	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
DOC	49.91	41.69	57.24	81.51	68.36	75.17	69.18	66.41	67.56	67.94
er_DOC	1.8	2.25	3.8	0.13	1.47	2.54	2.71529	4.51	0.66	1.25
BA	0.208	0.115	0.354	1.199	0.692	1.02	0.891	0.701	0.585	0.448
er_BA	0.005	0.012	0.021	0.019	0.015	0.009	0.017	0.031	0.015	0.025
Tchla	340.7	171.3	2977.2	633.1	241.8	180.2	NaN	46.4	198.6	NaN
Chla_micro+nano	253.7	118.5	2879.2	582.0	186.2	124.2	NaN	17.2	80.9	NaN
Chla_micro	64.4	38.6	2487.6	278.1	28.25	23.2	NaN	0	15.3	NaN
%_freelig_T1	0	0.6	7.75	4.84	7.28	NaN	5.11	3.92	5.23	0
er_%_freelig_T1	0	0.2	1.5	1.2	2.3	NaN	1.1	1	1.2	0
%_freelig_T2	0	0	18.31	12.63	16.53	15.1	9.49	19.61	15.02	0
er_%_freelig_T2	0	0	4	3	4	4	3	5	4	0
%_Fediss_T1	0	0.0003	0.0028	0.0058	0.0065	0	0.0035	0.0015	0.0035	0
er_%_Fediss_T1	0.0005	0.0004	0.0005	0.0007	0.0009	0.0005	0.0005	0.0004	0.0007	0.0005
%_Fediss_T2	0	0	0.0065	0.015	0.0148	0.0172	0.0066	0.0076	0.0095	0
er_%_Fediss_T2	0.0004	0.0004	0.0008	0.0017	0.0017	0.0004	0.0009	0.0013	0.0014	0.0008

col "Sampling_date"	Date of sampling at DYFAMED station, given in dd/mm/yy
col "[L']"	Concentration of free iron binding ligands, given in nMeq-Fe
col "er_[L']"	Error on the Concentration of free iron binding ligands, given in nMeq-Fe
col "[DfE]"	Dissolved iron concentration, given in nM
col "er_[dFe]"	Error on dissolved iron concentration, given in nM
col "DOC"	Concentration of dissolved organic carbon, given in $\mu\text{M-C}$
col "er_DOC"	Concentration of dissolved organic carbon, given in $\mu\text{M-C}$
col "BA"	Bacterial abundance, given in $10^6 \text{ cells.mL}^{-1}$
col "er_BA"	Error Bacterial abundance, given in $10^6 \text{ cells.mL}^{-1}$
col "Tchla"	Total Chla concentration, given in $\mu\text{g.L}^{-1}$
col "Chla_micro+nano"	Chla concentration from Micro and Nano phytoplankton, given in $\mu\text{g.L}^{-1}$
col "Chla_micro"	Chla concentration from Micro phytoplankton, given in $\mu\text{g.L}^{-1}$
col "%_freelig_T1"	Apparent free ligand utilization for complexation of atmospheric iron at T1, given in %
col "er_%_freelig_T1"	Error apparent free ligand utilization for complexation of atmospheric iron at T1, given in %
col "%_freelig_T2"	Apparent free ligand utilization for complexation of atmospheric iron at T2, given in %
col "er_%_freelig_T2"	Error apparent free ligand utilization for complexation of atmospheric iron at T2, given in %
col "%_Fediss_T1"	Iron dissolved in seawater from atmospheric particles at T1, given in %
col "er_%_Fediss_T1"	error Iron dissolved in seawater from atmospheric particles at T1, given in %
col "%_Fediss_T2"	Iron dissolved in seawater from atmospheric particles at T2, given in %
col "er_%_Fediss_T2"	Error Iron dissolved in seawater from atmospheric particles at T2, given in %



## **ANNEXE 7.- INFORMATIONS SUR LE TRAVAIL RÉALISÉ AU COURS DE LA THÈSE**

L'objectif de cette annexe est de fournir un aperçu du travail que j'ai réalisé durant mes trois années de thèse, indépendamment de sa valeur scientifique. Il va sans dire cependant que ce travail est avant tout le résultat d'une collaboration qui a impliqué de nombreuses personnes. Cette annexe fournit donc à titre indicatif :

- une énumération du travail d'échantillonnage et d'analyse que j'ai réalisé, ou auquel j'ai contribué, durant ma thèse ;
- une liste des communications, orales ou sous forme de posters, auxquelles j'ai participé.

### **(1) TRAVAIL D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE RÉALISÉ AU COURS DE LA THÈSE**

#### **Campagnes de prélèvement**

- campagne océanographique KEOPS : prélèvement d'aérosols et d'eaux de mer pour des études des métaux traces ;
- campagne océanographique SAZ-SENSE : prélèvement d'aérosols et d'eaux de mer pour des études des métaux traces ;
- sorties en mer mensuelles au site DYFAMED : prélèvements d'eaux de mer pour l'étude des métaux traces et de la matière organique dissoute ;
- échantillonnage hebdomadaire d'aérosols au site du Cap Ferrat.

#### **Travail analytique**

- analyse de la composition chimique totale par fluorescence X et par spectroscopie atomique (au LISA) ;
- observation au microscope électronique (au LISA) ;
- analyse du fer dissous dans l'eau de mer ;
- analyse des ligands spécifiques du fer dans l'eau de mer (mise au point de la méthode au laboratoire) ;
- analyse du carbone organique dissous (COD) ;
- mise au point des protocoles et réalisation des mesures de dissolution du fer atmosphérique dans l'eau de mer.

## (2) LISTE DES COMMUNICATIONS

Dulac, F.; Losno, R.; Bergametti, G.; **Wagener, T.**; Guieu, C. and Lebouvier, M. (2007), Example of aeolian erosion in a south mid-latitude desert: Kerguelen Islands (49°S, 70°E), *Int. Multidis. Workshop on Southern South American Dust*, Puerto Madryn, Argentina, 3-5 Oct. 2007.

Losno, R.; **Wagener, T.**; Dulac, F.; Guieu, C.; Triquet, S. and Colin, J.L. (2007), Dust size measurement over Austral Ocean, *SOLAS Open Science Conference*, Xiamen, China, 6-9 March 2007.

Pulido-Villena, E.; **Wagener, T.** and Guieu, C. (2007), Response of heterotrophic bacteria to Saharan dust: a combined field and experimental study, *SOLAS Open Science Conference*, Xiamen, China, 6-9 mars 2007.

**Wagener, T.**; Losno, R.; Guieu, C. and Bonnet S., (2006), Atmospheric iron in low dust deposition areas, *Eos Trans. AGU, 87(36), Ocean Sci. Meet. Suppl.*, Abstract OS54C-05.

Dulac, F.; Losno, R.; Bergametti, G.; Triquet, S.; **Wagener, T.**; Guieu, C. and Lebouvier, M. (2006), Is Kerguelen's desert a significant source of dissolved iron to the downwind surface ocean?, *Eos trans. AGU, 87(36) Ocean Sci. Meet. Suppl.*, Abstract OS35M-21.

Losno, R.; **Wagener, T.**; Dulac, F.; Guieu, C.; Triquet, S.; Bonnet, S. and Colin, J. (2006), Dust Over Remote Marine Areas in the South Hemisphere, *Eos trans. AGU, 87(36) Ocean Sci. Meet. Suppl.*, Abstract OS45K-06.

**Wagener, T.** and Guieu, C. (2005), Bioavailability of Atmospheric Iron for the Marine Ecosystem: Solubility of the Aerosol's Iron Content in Seawater, *Fourth JSPS Forum: Oceanography*, Strasbourg, France, November 18, 2005.

Guieu, C.; Bonnet, S.; **Wagener, T.** and Loÿe-Pilot, M.D (2004), Biomass burning as a source of dissolved iron to open ocean? *ASLO/TOS Ocean research conference*, Honolulu, Hawaii, USA, February 15-20, 2004.